

und schmilzt bei 204° unter Röthung und Zersetzung. Die Ausbeute ist nur gering.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2O_2$ .

Procente: C 72.18, H 5.26, N 10.52.

Gef. » » 72.01, » 5.41, » 10.54.

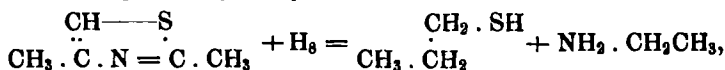
#### 449. S. Gabriel und R. Stelzner: Zur Kenntniss der Hydroxyl- und Halogen-Derivate secundärer und tertiärer Basen.

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. October.)

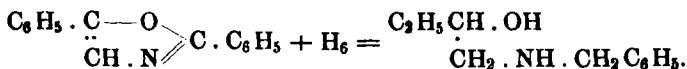
##### I. Reduction des $\mu$ -Phenyloxazolins.

Während sich ringförmig gebaute Basen, wie Pyrrol, Pyrrolin, Pyridin, Chinolin etc. durch Reductionsmittel unter Beibehaltung ihrer Structur in wasserstoffreichere Basen, verwandeln lassen, ist die gleiche Reaction bei Basen, welche ausser dem Stickstoff noch Schwefel oder Sauerstoff im Ringe enthalten, nicht durchzuführen. So hat Schatzmann<sup>1)</sup> durch Anwendung von Natrium und Alkohol das Phenylmethylthiazol garnicht verändern, das Dimethylthiazol in Aethylamin und Propylmercaptan spalten können:



während Schufftan<sup>2)</sup> das letztgenannte Thiazol durch verstärkte Reduction in Schwefelwasserstoff und Aethylpropylamin zu zerlegen vermochte.

Neuerdings hat E. Fischer<sup>3)</sup> ein Oxazol, und zwar ein diphenylirtes, ebenfalls mit Natrium und Alkohol reducirt und dabei zwar nicht eine Zerlegung in einfachere Verbindungen, wohl aber eine Aufspaltung des Ringes beobachtet, indem sich Benzylphenyloxäthylamin bildete:



Wir haben nun geprüft, ob die Oxazoline, welche bekanntlich um 2 Wasserstoffatome reicher sind als die Oxazole, bei der Reduction beständiger sein, d. h. ihre ringförmige Structur beibehalten und in Oxazolidine übergehen würden.

Der Versuch ist zunächst mit dem leicht zugänglichen  $\mu$ -Phenyloxazolin ausgeführt worden und hat ergeben, dass letzteres sich analog

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, Ref. 31.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1009.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 205.

dem Oxazol verhält, d. h. unter Oeffnung des Ringes zu einem secundären Oxyamin, dem Oxäthylbenzylamin, aufgespalten wird.

Man nimmt die Reduction zweckmässig nicht in äthylalkoholischer, sondern zur Erhöhung der Ausbeute in siedender amylalkoholischer Lösung und zwar wie folgt vor.

In eine siedende Mischung von  $\frac{1}{2}$  L trockenem Amylalkohol und 17 g Phenyloxazolin werden allmählich 25 g Natrium eingetragen; nachdem es sich gelöst hat, bläst man den Amylalkohol und unveränderte Base mit Dampf ab und äthert aus dem Rückstand im Kolben die entstandene Base (ca. 11 g) aus, welche beim Verdunsten des Aethers als röthlich-gelbes Oel hinterbleibt. Zur Reinigung löst man es in Salzsäure, filtrirt vom ungelösten Harz ab und befreit die saure Lösung durch zweimaliges Schütteln mit Aether von nicht basischen Substanzen. Dann wird die Base mit Kalilauge freigemacht, ausgeäthert und unter vermindertem Druck destillirt, wobei sie den Siedepunkt ca.  $190^{\circ}$  [62 mm] resp.  $180-182^{\circ}$  [40 mm] zeigt. Sie ist den Analysen zufolge

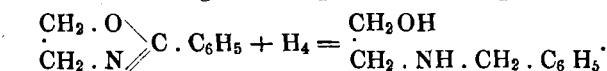
Oxäthylbenzylamin,  $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$ .

Procente: C 71.5, H 8.6, N 9.3.

Gef. » » 71.5, » 9.0, » 9.3.

Die Base ist also gemäss folgender Gleichung entstanden:



Das Oxyamin, ein zähflüssiges Oel, löst sich bis auf Spuren einer Trübung, die wohl von geringen Verunreinigungen herrühren, leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction auf und ist fast geruchlos. Unter gewöhnlichem Druck destillirt es gegen  $280^{\circ}$  unter partieller Zersetzung.

Das Chlor- und Bromhydrat der Base sind sehr löslich, ebenso das Platinsalz; das Goldsalz,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HAuCl}_4$ , krystallisirt in spitzen rhombischen Täfelchen vom Schmp.  $105^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NOAuCl}_4$ .

Procente: Au 40.1.

Gef. » » 40.3.

Das Pikrat,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , bildet lange flache gelbe Nadeln vom Schmp.  $135-136^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$ .

Procente: C 47.4, H 4.2, N 14.7.

Gef. » » 47.5, » 4.7, » 15.0.

Versetzt man eine schwefelsaure Lösung der Base mit Natriumnitrit, so scheidet sich bald ein Oel ab, welches sich als das erwartete Nitrosamin der Base,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ , erweist:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_2O$ .

Procente: N 15.6.

Gef. » » 15.8.

Die für die Analyse bestimmte Portion des Nitrosokörpers war mit Aether ausgezogen, 1 Stunde bei  $100^\circ$ , dann über Nacht im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden.

Anscheinend unreines Oxäthylbenzylaminchlorhydrat haben bereits vor einigen Jahren G. Goldschmiedt und R. Jahoda<sup>1)</sup> erhalten, als sie versuchten, aus Benzylamin und Glycolchlorhydrin Tetrahydroisochinolin zu bereiten. Sie haben die Anwesenheit der Oxybase dadurch nachgewiesen, dass sie jenes Salz durch Erhitzen mit stärkster Salzsäure auf  $170^\circ$  in Chloräthylbenzylaminchlorhydrat,  $C_2H_4Cl \cdot NH \cdot C_7H_7 \cdot HCl$ , vom Schmp.  $192^\circ$  verwandelten. Wir können die Angaben jener Autoren bezüglich des Schmelzpunktes bestätigen, haben ausserdem das Chloroplatinat des Chloräthylbenzylamins,  $(C_9H_{12}NCl)_2H_2PtCl_6$ , dargestellt, welches aus warmem Wasser in rothgelben Prismen anschiesst und bei  $180$ — $181^\circ$  unter Zersetzung schmilzt:

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{26}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 25.9.

Gef. » » 25.9.

Aehnlich der chlorirten lässt sich die entsprechende bromirte Base gewinnen, welche wir etwas eingehender untersucht haben, weil zu erwarten war, dass sie sich als Bromverbindung leichter zu Umsetzungen herleihen würde als das Chlorderivat.

Zur Bereitung des Bromhydrates vom

Bromäthylbenzylamin,  $BrC_2H_4 \cdot NH \cdot CH_2C_6H_5$ ,

erhitzt man eine Mischung von 2 g Oxäthylbenzylamin und 8 ccm bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure 3 Stunden im Rohr auf  $100^\circ$  und dampft alsdann die Lösung auf dem Wasserbade ein, wobei das genannte Salz als eine in Wasser nicht ganz leicht lösliche Krystallmasse verbleibt; es krystallisirt aus wenig absolutem Alkohol in langen feinen Nadeln vom Schmp.  $190$ — $191^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}NBr$ .

Procente: C 36.6, H 4.4, N 4.8, Br 54.2.

Gef. » » 36.6, » 4.6, » 4.9, » 54.5.

Beim Erhitzen des Salzes über seinen Schmelzpunkt tritt Bromwasserstoff und der stechende Geruch des Benzylbromids auf, während der Rückstand auf Zusatz von Kali eine flüchtige chinolinähnlich riechende Base giebt.

Aus der heissen Lösung des Bromhydrates scheidet sich durch Pikrinsäure beim Erkalten das Pikrat,  $C_9H_{13}NBr \cdot C_6H_3N_3O_7$ , in glänzenden gelben Nadeln vom Schmp.  $147^\circ$  aus.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 12, 81 (diese Berichte 24, Ref. 821).

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_4O_7Br$ .

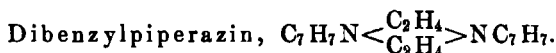
Procente: Br 18.7.

Gef. » » 18.1.

*Bromäthylbenzylamin und Kali.* Wird eine Lösung des Bromhydrats der bromirten Base mit Alkali übersättigt und destillirt, so gehen geringe Mengen eines halogenfreien Oels in das Destillat über, während im Kolben eine ölige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse (A) mit der Lauge verbleibt.

Dem Destillat wird mit Aether die halogenfreie Base entzogen; sie besteht zweifellos aus Vinylbenzylamin,  $C_2H_3 \cdot NH \cdot C_7H_7$ , da sie beim Eindampfen mit Bromwasserstoff bromwasserstoffsäures Bromäthylbenzylamin vom Schmp.  $192^0$  regenerirt, welches überdies durch Verwandlung in das bromhaltige Pikrat vom Schmp.  $147^0$  identificirt wurde.

Die mit Dampf nicht flüchtige Masse A schiesst aus wenig heissem Alkohol in spitzen rhombischen Krystallen vom Schmp.  $92^0$  an, welche bestehen aus



Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{22}N_2$ .

Procente: C 81.2, H 8.3, N 19.6.

Gef. » » 80.9, » 8.4, » 10.9.

Dass die angenommene Constitutionsformel zutrifft, konnte durch Synthese derselben Substanz aus Piperazin erwiesen werden: als nämlich ein Gemisch gleicher Mengen Piperazin und Benzylchlorid 10 Minuten lang gekocht, dann nach Zusatz von Salzsäure durch einen Dampfstrom von unverändertem Benzylchlorid befreit und schliesslich mit Kali versetzt wurde, schied sich eine bald erstarrende Masse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol im Schmelzpunkt ( $92^0$ ) und in der Zusammensetzung (Ber. f.  $C_{18}H_{22}N_2$ : 10.6, gef. 10.6 pCt. N) mit der obigen Substanz übereinstimmte.

Das Dibenzylpiperazin bildet ein schwer lösliches Chlorhydrat in blättrigen Krystallen, dessen Lösung mit Gold- und Platinchlorid sowie mit Pikrinsäure, Kaliumbichromat und Ferrocyankalium krystallinische Niederschläge giebt.

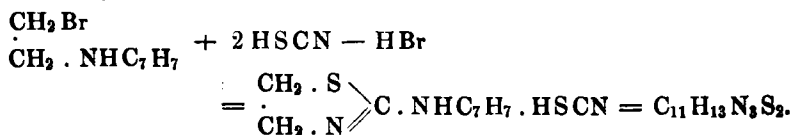
*Bromäthylbenzylaminbromhydrat und Rhodankalium* geben, wenn man sie in äquimolekularen Mengen in Wasser löst und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, zunächst eine Oelabscheidung, die aber bald wieder in Lösung geht. Dampft man jetzt zur Trockniss, erhitzt den Rückstand noch etwa 2 Stunden auf  $100^0$  und rührt ihn dann mit Wasser an, so erhält man einen Krystallbrei, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $165-166^0$  anschießt. Den Analysen zufolge

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3S_2$ .

Procente: C 52.3, H 5.2, N 16.7, S 25.5.

Gef. » » 52.4, » 5.4, » 17.0, » 25.8.

liegt eine Verbindung von Rhodanwasserstoff mit dem erwarteten  $n$ -Benzyläthylen- $\psi$ -thioharnstoff vor:



Da die Ausbeute an Oxäthylbenzylamin, welches den vorbeschriebenen Versuchen zu Grunde liegt, nach dem eingangs geschildertem Verfahren nur etwa 50 pCt. der Theorie ausmacht, und überdies die Herstellungsmethode ziemlich umständlich ist, suchten wir nach einem bequemeren Wege; der im Folgenden beschriebene ist in der That bequemer, hat allerdings den Nachtheil, dass das kostspielige Aethylenoxyd angewandt wird.

## II. Benzylamin und Aethylenoxyd

können sich, wie man nach den grundlegenden Arbeiten von Wurtz voraussetzen durfte, entweder im Molekularverhältnisse 1 : 1 oder 1 : 2, d. h. zu Oxäthylbenzylamin oder Dioxäthylbenzylamin vereinigen.

Wir brachten, da uns an der secundären Base lag, die beiden Componenten in nahezu äquimolekularen Mengen, d. h. 20 g Benzylamin und 10 g Aethylenoxyd unter starker Kühlung zusammen, schlossen dann das Digestionsrohr und erhitzen es, nachdem es 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, 3 Stunden lang auf 100°. Das Product, ein zähflüssiger gelblicher Syrup, gab bei 400 mm Druck destillirt die Fractionen:

- |        |        |          |          |                  |
|--------|--------|----------|----------|------------------|
| I. ca. | 5.8 g  | vom Sdp. | 85—170°  | bei 40 mm Druck, |
| II. "  | 10.0 " | "        | 170—210° | " 40 " "         |
| III. " | 12.0 " | "        | 210—228° | " 40 " "         |

Die erste Fraction besteht wesentlich aus unverändertem Benzylamin, die zweite hauptsächlich aus dem gesuchten Oxäthylbenzylamin, welches daraus durch weiteres Fractioniren rein gewonnen werden kann, und die dritte Fraction enthält die tertiäre Base, d. i.

Dioxäthylbenzylamin,  $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,

welches im Folgenden etwas eingehender beschrieben wird.

Die Base geht nach wiederholter Fractionirung bei ca. 225—225.5° (Faden ganz im Dampf) und 40 mm Druck als farbloses, zähflüssiges, geruchloses Oel über (Ausbeute ca. 5.5 g).

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}\text{NO}_2$ .

Procente: C 67.7, H 8.7, N 7.2.

Gef. » » 67.6, » 8.9, » 7.4.

Sie ist mit Wasser mischbar und ertheilt ihm stark alkalische Reaction.

*Dioxyäthylbenzylamin und Bromwasserstoff.* Man erhitzt 2 g der tertiären Base mit ca. 8 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 7—8 Stunden im Rohr auf 100°; die Lösung erstarrt allmählich beim Stehenlassen, schneller beim Eindampfen auf dem Wasserbade zu einem Krystallbrei; dieser wird, nachdem man die Hauptmenge der freien Säure verjagt hat, mit kaltem Wasser angerührt, in dem sich die Krystalle nur sehr wenig lösen; sie werden abfiltrirt (A) und schiessen aus kochendem Wasser in wasserklaren, kurzen Prismen an, welche bei 191° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen und aus dem bromwasserstoffsäuren

Dibromäthylbenzylamin,  $(\text{BrC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_7\text{H}_7$ , bestehen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NBr}_2$ ,  $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 31.4, H 4.3, Br 57.1.

Gef. » » 31.6, » 4.6, » 57.0, 56.9.

Das Krystallwasser liess sich nicht direct bestimmen; es wurde bei 100° noch nicht abgegeben, und bei einem Versuche, die Substanz bei 133° zu entwässern, trat eine allmähliche Zersetzung ein. Aus der wässrigen Lösung des Bromhydrates scheidet Ammoniak die bromhaltige Base als Oel ab. Löst man das Bromhydrat in alkoholischer Pikrinsäure auf, so scheidet sich beim Erkalten das Pikrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , in citronengelben Nadeln vom Schmp. 138—139° aus:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7\text{Br}_2$ .

Procente: Br 29.1.

Gef. » » 29.0.

Dampft man das vom bromwasserstoffsäuren Dibromäthylbenzylamin entfallene Filtrat (A) ein, so bleibt ein Syrup, der krystallinisch erstarrt und beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 234—235° liefert; sie sind das Bromhydrat des Benzylmorpholins,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HBr}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NOBr}$ .

Procente: Br 31.0.

Gef. » » 31.0.

Das daraus durch starkes Kali abgeschiedene

Benzylmorpholin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} > \text{O}$ ,

destillirt nach dem Trocknen mit Kali bei 260—261° (Faden ganz im Dampf) als farbloses, schwach benzylaminartig riechendes Oel, welches sich schwer in Wasser mit stark alkalischer Reaction löst.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ .

Procente: C 74.6, H 8.5.

Gef. » » 74.4, » 8.8.

Das zugehörige Chlorhydrat,  $C_{11}H_{15}NO \cdot HCl$ , krystallisiert aus Alkohol in farblosen rhombischen Blättchen vom Schmp. 244—245° (unter Gasentwicklung), welche nach dem Trocknen bei 100° ergeben:

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}NOCl$ .

Procente: C 61.8, H 7.5, N 6.6, Cl 16.6.

Gef. » » 61.6, » 7.7, » 6.7, » 16.6.

Das Chloroplatinat,  $(C_{11}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$ , tritt in schönen, rothgelben Rhomboëdern auf, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{32}N_2O_2PtCl_6$ .

Procente: 25.4.

Gef. » 25.6.

Das Pikrat,  $C_{11}H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ , scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Bromhydrates (s. S. 2386) auf Zusatz von Pikrinsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 184—185° ab.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{18}N_4O_8$ .

Procente: 13.8.

Gef. » 14.2.

Das Chloraurat,  $C_{11}H_{15}NO \cdot HAuCl_4$ , bildet schwer lösliche, der Länge nach verwachsene gelbe Nadeln, welche bei 202—203° unter Schäumen schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}NOAuCl_4$ .

Procente: Au 38.1.

Gef. » » 38.1.

Eine mit der vorliegenden anscheinend identische, ebenfalls als Benzylmorpholin bezeichnete Base haben G. Goldschmiedt und R. Jahoda<sup>1)</sup> neben Benzylamin erhalten, als sie salzsaures Chloräthylbenzylamin mit Vitriolöl oder Chlorzink erhitzen; sie haben aber nicht die freie Base, sondern nur das Chlorhydrat und Chloroplatinat analysirt und geben an, dass ersteres bei 200° schmelze, letzteres bei 192° sich zersetze, während wir erheblich höhere Schmelzpunkte (244.5 resp. 211°) beobachtet haben (s. vorher).

Nach Ansicht von L. Knorr<sup>2)</sup>, dem Entdecker des Morpholins und seiner einfachsten Derivate, entstehen die Morpholine aus den Dioxalkylaminen,  $XN(CH_2CH_2OH)_2$ , in der Weise, dass letztere unter dem Einfluss der Salzsäure bei höherer Temperatur zunächst das Zwischenglied  $XN \begin{smallmatrix} CH_2CH_2Cl \\ CH_2CH_2 \cdot OH \end{smallmatrix} HCl$  geben, welches mit Alkali die freie Chlorhydroxybase liefert, die dann durch Erhitzen für sich oder mit Natronlauge unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das betreffende Morpholin liefert.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 12, 81 (diese Berichte 24, Ref. 821).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2084 f., 2094.

Das Benzylmorpholin ist dagegen, wie die weiter oben gegebene Isolirung seines Bromhydrats ersehen lässt, schon in der (bromwasserstoff-) sauren Lösung vorhanden: offenbar sitzt das Brom am Alkyl des präsumptiven Zwischenproductes  $C_7H_7 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2CH_2Br \\ CH_2CH_2OH \end{smallmatrix}$  noch lockerer als das Chlor in den analogen Verbindungen, so dass die Bromwasserstoffabspaltung unter Ringschluss selbst in saurer Lösung sich vollzieht.

### III. Piperidin und $\gamma$ -Chlorpropylphenoläther.

Während in den vorangehenden Abschnitten von monobromirten secundären resp. dibromirten tertiären Aminen die Rede ist, beschäftigen sich die folgenden Versuche mit einem monobromirten tertiären Amin, welches gleichfalls in der Absicht hergestellt worden, an ihm den Verlauf einer intramolekularen Bromwasserstoffabspaltung zu studiren.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials erwärmten wir je 13 g Piperidin und  $\gamma$ -Chlorpropylphenoläther,  $Cl(CH_2)_3OC_6H_5$ , auf dem Wasserbade 3 Stunden lang, wobei das Gemisch sehr bald zu einem Krystallbrei erstarrte; dann wurde es mit Salzsäure übersättigt, das unveränderte Chlorid mit Dampf abgeblasen, die Lösung mit Kali versetzt und das dadurch abgeschiedene Oel abgehoben und fractionirt. Nach einem wesentlich aus Piperidin bestehenden Vorlauf ging das erwartete

$n$ - $\gamma$ -Phenoxypropylpiperidin,  $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_3OC_6H_5$ , in der Fraction 300—304° über; es siedet nach nochmaliger Destillation bei 313° (Faden ganz im Dampf) unter 755 mm Druck. Die Ausbeute beträgt ca. 10 g.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{21}NO$ .

Procente: C 76.7, H 9.6.

Gef. » » 76.5, » 9.8.

Die Base liefert ein krystallisirendes Chlorhydrat und ein Pikrat  $C_{14}H_{21}NO \cdot C_6H_5N_3O_7$ , welches aus Alkohol in flachen Prismen vom Schmp. 113° anschiesst.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}N_4O_8$ .

Procente: N 12.5.

Gef. » » 12.6.

Um die Phenoxygruppe gegen Chlor auszutauschen, erhitzen wir die Base mit stärkster wässriger Salzsäure auf 100°; da aber selbst nach 15 Stunden noch immer keine chlorhaltige Base nachzuweisen war — denn eine Probe der Lösung gab mit Pikrinsäure das chlorfreie Pikrat —, und da ein Erhitzen auf höhere Temperatur erfahrungsgemäss leicht zur Bildung von Schmierem führt, so versuchten wir statt der Chlor- die entsprechende Brom-Verbindung zu bereiten.



5 g Phenoxybase wurden mit 25 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 15 Stunden lang auf 100° erhitzt und dann auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterblieb, während Säure und Phenol entwichen, ein krystalldurchsetzter Syrup; seine Lösung in wenig Alkohol gab beim Erkalten lange flache Nadeln (ca. 5 g), welche sich leicht in Wasser lösten und bei 212° schmolzen. Sie sind das erwartete bromwasserstoffsäure

*n*- $\gamma$ -Brompropylpiperidin,  $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_3Br$ , HBr.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}NBr_2$ .

Procente: Br 55.8.

Gef.        »        » 55.9.

Das zugehörige Pikrat,  $C_8H_{16}NBr \cdot C_6H_5N_3O_7$ , fällt aus wässriger Lösung in kleinen Prismen, die von 112—114° sintern und bei 116—117° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{19}N_4O_7Br$ .

Procente: N 12.9.

Gef.        »        » 13.1.

Das eben genannte bromwasserstoffsäure Brompropylpiperidin ist bereits vor einiger Zeit aus Piperpropylalkinhydrobromid,  $C_5H_{10} : NC_3H_6OH \cdot HBr$ , durch Erhitzen mit Brom oder Bromwasserstoffsäure von W. Laun<sup>1)</sup> erhalten worden, der lediglich angiebt, dass das Salz in rechtwinkligen Tafeln und Nadeln krystallisire.

Das Brompropylpiperidin ist in freiem Zustande bis zu einem gewissen Grade beständig: versetzt man nämlich eine Lösung des Bromhydrats mit Alkali und destillirt, so gehen geringe Mengen eines bromhaltigen Oels über, welches sich in Salzsäure leicht löst und alsdann auf Zusatz von Pikrinsäure das vorher erwähnte bromhaltige Pikrat vom Schmp. 116° liefert, also aus unverändertem Brompropylpiperidin besteht.

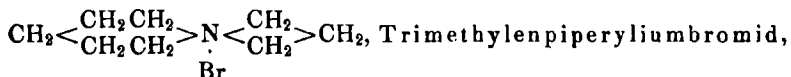
Aber nur ein kleiner Theil der Brombase hat sich verflüchtigt; der grössere hat eine Umsetzung erfahren, deren Verlauf aus Folgendem zu ersehen ist.

Aus einer kalten concentrirten Lösung des bromwasserstoffsäuren Brompropylpiperidins sinkt auf Zusatz von Kalilauge das freie Bromamin als schwere Oelschicht zu Boden, die sich leicht mit Aether ausschütteln lässt; wird diese ätherische, ev. filtrirte Aetherschicht in einem trocknen Kolben bei gelinder Wärme verdunstet, so bleibt die Base als klares farbloses Oel zurück; stellt man den Kolben jetzt auf ein kochendes Wasserbad, so verwandelt sich das Oel nach ganz kurzer Zeit in eine farblose harte Krystallkruste, welche einen bromhaltigen äusserst hygroskopischen Körper (K) darstellt, der sich sehr leicht in Alkohol, Amylalkohol, Chloroform und — im Gegensatz zur ursprüng-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 680.

lichen Brombase — nicht in Aether löst. Ebenso wenig wird er von Essigester aufgenommen; aus seiner alkoholischen Lösung fällt er durch Aether oder Essigester als Syrup aus.

Aus der Lösung des Körpers K in wenig Wasser fällt durch festes Kali eine schwere Oelschicht, die sich nicht mit Aether oder Essigester, wohl aber mit Chloroform ausschütteln lässt, nach dem Verdunsten desselben und Trocknen auf dem Wasserbade einen hygroskopischen, halogenhaltigen, krystalldurchsetzten Syrup darstellt, in wässriger (ev. durch einen Tropfen Salpetersäure neutralisirten) Lösung mit Silbernitrat eine Fällung von Bromsilber giebt, kurzum alle Eigenschaften des ursprünglichen bromhaltigen Körpers (K) zeigt; letzterer wird demnach aus seiner wässrigen Lösung durch Kali unverändert ausgefällt, stellt also ein quaternäres Ammoniumbromid dar, welchem, da es aus Brompropylpiperidin,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10}$ , hervorgegangen ist, die Formel



zukommen dürfte.

Derselbe Uebergang der öligen Base in eine krystallinische Kruste mit den Eigenschaften dieses Bromids wurde auch beobachtet, als man Brompropylpiperidin, welches wie oben angeführt, mit Dampf abgeblasen und dann mit Aether extrahirt worden war, auf  $100^\circ$  erhitze.

Angesichts der grossen Hygroskopicität musste von einer Analyse des quaternären Bromids Abstand genommen werden; seine Zusammensetzung ist aber durch die folgenden Salze festgestellt worden.

Das Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ , fällt aus der Lösung des Bromids durch Pikrinsäure in schönen goldgelben Nadeln aus, welche bei  $239\text{--}240^\circ$  zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7$ .

Procente: C 47.5, H 5.4, N 15.8.

Gef.     »     » 47.2,   » 5.1,   » 16.0.

Das Chlorid wird erhalten, indem man die Lösung des Bromids mit Silberoxyd entbromt, und die stark alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt; diese giebt mit alkoholisch-wässrigem Platinchlorid versetzt das

Chloroplatinat,  $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N})_2\text{PtCl}_6$ , in bräunlich-gelben gezackten Krystallen, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen und bei  $185\text{--}187^\circ$  zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: C 29.1, H 4.9, Pt 29.4.

Gef.     »     » 29.0,   » 5.1,   » 29.4.

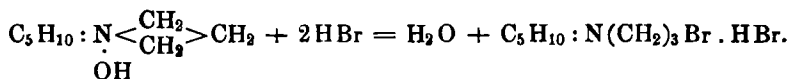
Das Chloraurat,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{AuCl}_4$ , ist sehr schwer in Wasser löslich und scheidet sich in hellgelben Stäbchen resp. verfilzten Nadelchen vom Schmp.  $220^\circ$  aus.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}NAuCl_4$ .

Procente: Au 42.4.

Gef. » » 42.3.

Bemerkenswerth ist, mit welcher Leichtigkeit der Trimethyleniminring des Trimethylenpiperyliumhydroxyds sich wieder aufspaltet. Dampft man nämlich die wie oben erwähnt mittels Silberoxyd hergestellte Lösung mit einem Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure ein, so hinterbleibt ein partiell krystallinischer Syrup, aus welchem durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol das vorher erwähnte Brompropylpiperidinbromhydrat in Krystallen vom Schmp.  $212^{\circ}$  anschiesst; man hat also die Umsetzung:



Wird der analoge Versuch mit überschüssiger Salzsäure vorgenommen, so resultirt beim Eindampfen ebenfalls ein krystalldurchsetzter Syrup; auf Thon gestrichen und dann aus Alkohol + Aether umkrystallisirt, liefert er farblose Schuppen, welche bei  $220^{\circ}$  unter Schäumen schmelzen und der Chlorbestimmung zufolge das erwartete

*N*- $\gamma$ -Chlorpropylpiperidinchlorhydrat,



darstellen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}NCl_2$ .

Procente: Cl 35.9.

Gef. » » 35.8.

#### 450. Jacques M. Albahary: Synthese des 3-Propylisochinolins.

[Aus dem I. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. October.)

Die von S. Gabriel und A. Neumann<sup>1)</sup> aufgefundenene Synthese alkylirter Isochinoline aus *o*-Cyanbenzylcyanid und den Anhydriden sowie Alkalisalzen der Fettsäuren ist von den Entdeckern zur Darstellung des 3-Methylisochinolins und von F. Damerow<sup>2)</sup> zur Gewinnung des 3-Aethylisochinolins benutzt worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich unter Benutzung derselben Methode das 3-Propylisochinolin dargestellt, indem ich *o*-Cyanbenzylcyanid und Buttersäureanhydrid als Ausgangsmaterialien in Anwendung brachte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3563.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2232.