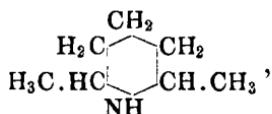


874. Arthur Marcuse und Richard Wolffenstein:  
Zur Stereochemie der Piperidinreihe II<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

In unserer ersten Mittheilung berichteten wir über die Darstellung und Eigenschaften des  $\alpha\alpha'$ -Lupetidins und Isolupetidins,

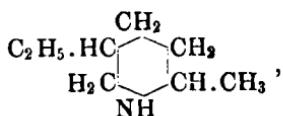


die sich nur stereochemisch von einander unterscheiden. Einen weiteren Ausdruck dieser stereochemischen Verschiedenheit fanden wir in dem abweichenden Affinitätsverhalten der beiden Basen gegen verschiedene Reagentien, so gegen Benzolsulfochlorid und Benzoylchlorid.

Während Lupetidin mit Benzolsulfochlorid nur unter bestimmt gewählten Versuchsbedingungen und auch dann nur in geringem Maasse in Reaction tritt, reagiert Isolupetidin mit Benzolsulfochlorid sehr leicht. Umgekehrt verhält sich auffallenderweise das Benzoylchlorid; hierbei tritt das Isolupetidin viel langsamer in Reaction als das Lupetidin.

Phenylcyanat und Phenylsenföl, die wir auch auf ihr Verhalten gegen die beiden Basen prüften, zeigten keinen Unterschied in dem Reactionsverlauf.

Diese obige Verschiedenheit des Lupetidins und Isolupetidins ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Stickstoffatom in diesen Basen je nach der verschiedenen Lagerung der benachbarten Methylgruppen, — Cis- resp. Trans-Stellung — leichter oder schwieriger reagieren kann. Hierfür spricht auch der Umstand, dass das Copellidin resp. Isocopellidin



deren stereochemische Verschiedenheit je auch auf Cis- und Trans-Stellung der Alkylgruppen zurückzuführen ist, eine derartige Verschiedenheit nicht zeigen. Beim Copellidin resp. Isocopellidin wird nämlich das Stickstoffatom nicht in der Weise, wie beim Lupetidin, durch die Alkylgruppen eingeengt, weil nur eine Alkylgruppe benachbart ist, die andere aber sich in  $\beta$ -Stellung befindet.

Lupetidin mit Benzolsulfochlorid.

Salzaures Lupetidin (1.5 g) wurde in ganz verdünnter Natronlauge mit berechneter Menge Benzolsulfochlorid (1.72 g) längere Zeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2525 [1899].

geschüttelt, ohne dass eine Reaction eingetreten war; selbst nach zweitägigem Stehen hatte das Benzolsulfochlorid nicht eingewirkt; das unveränderte Lupetidin liess sich mit Aether extrahiren und in Form seines salzauren Salzes isoliren (1.3 g). Auch bei Änderung der obigen Reactionsbedingungen, als anstatt der Natronlauge Natriumacetat genommen wurde, reagirte das Benzolsulfochlorid nicht. Schliesslich wurde noch Kalilauge verwendet. Hierbei liess sich eine Einwirkung, wenn auch nur in ganz geringem Umfange, nachweisen.

Aus 2 g salzaurem Lupetidin und 2.28 g Benzolsulfochlorid wurde 0.1 g Benzolsulfoverbindung gewonnen. Schmp. 50°.

0.086 g Sbst.: 4.4 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{13}H_{19}O_2NS$ . Ber. N 5.5. Gef. N 5.8.

#### Isolupetidin mit Benzolsulfochlorid.

Salzaures Isolupetidin (0.25 g) wurde mit Benzolsulfochlorid (0.28 g) unter Zusatz von Natronlauge geschüttelt. Nach einigen Minuten schied sich die gebildete Benzolsulfoverbindung ab (0.2 g). Schmp. 65°.

0.1647 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{13}H_{19}O_2NS$ . Ber. N 5.5. Gef. N 5.7.

Aus salzaurem Isolupetidin (2 g) mit Benzolsulfochlorid (2.28 g) unter Zusatz von Kalilauge entstand auch sofort die Benzolsulfoverbindung (1.7 g). Schmp. 65°.

0.1824 g Sbst.: 0.4101 g  $CO_2$ , 0.1246 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{19}O_2NS$ . Ber. C 61.67, H. 7.5.

Gef. » 61.29, » 7.58.

#### Lupetidin mit Benzoylchlorid.

Salzaures Lupetidin (1.5 g), in Wasser gelöst, wurde mit Benzoylchlorid (1.36 g) und Natronlauge geschüttelt. Das hierbei entstandene Benzoyllupetidin (1.5 g) schied sich sofort ab. Schmp. 111°.

Behufs Analyse wurde es im Exsiccator über Phosphorsäure-anhydrid getrocknet.

0.1839 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 760 mm). — 0.1616 g Sbst.: 0.4585 g  $CO_2$ , 0.1311 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{19}ON$ . Ber. C. 77.4, H 8.75, N 6.4.

Gef. » 77.37, » 9.0, » 6.2.

#### Isolupetidin mit Benzoylchlorid.

Salzaures Isolupetidin (0.5 g) in Wasser gelöst, wurde mit Benzoylchlorid (0.46 g) und Natronlauge geschüttelt. Hierbei schied sich trotz fortgesetztem Schütteln in der Schüttelmaschine in den ersten Stunden Nichts aus; erst später kam die Benzoylverbindung (0.35 g) ölig heraus; sie wurde bei Abkühlung im Eisspind fest und zeigte nach dem Reinigen und Trocknen den Schmelzpunkt von 84° (0.35 g).

0.1498 g Sbst.: 8 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{14}H_{19}ON$ . Ber. N 6.4. Gef. N 6.1.

Auch bei Variirung der Versuchsbedingungen, es wurde nunmehr Kalilauge statt der zuerst benutzten Natronlauge in Anwendung gebracht, entstand die Verbindung erst am folgenden Tage.

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Reactionen war bei der Darstellung der betreffenden Harnstoffe resp. Sulfoharnstoffe mit Phenylcyanat resp. Phenylsenföl ein Reactionsunterschied zwischen den Lupetidin und Isolupetidin nicht wahrnehmbar. Bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Lupetidin erfolgte die Ausscheidung des gebildeten Lupetidinharnstoffes zwar viel rascher, als jene des Isolupetidinharnstoffes, aber dies Verhalten musste bei näherer Prüfung einfach auf die geringere Löslichkeit des gebildeten Lupetidinharnstoffes in dem als Verdünnungsmittel verwandten Benzol zurückgeführt werden.

Bei Anwendung von Ligroin als Verdünnungsmittel, in welchem beide Harnstoffe schwer löslich sind, fielen die beiden Verbindungen auch sofort aus.

#### Lupetidin mit Phenylcyanat.

Lupetidin (0.75 g) in Benzol gelöst, wurde mit Phenylcyanat (0.78 g) versetzt. Sofort fielen Krystalle aus (1.3 g). Schmp. 147°.

0.1965 g Sbst.: 19.8 ccm N (16°, 757 mm). — 0.1828 g Sbst. 0.4853 g CO<sub>2</sub>, 0.1439 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 72.4, H 8.6, N 12.0.

Gef. » 72.3, » 8.7, » 11.7.

Es lösten sich bei 15° 0.0237 g Lupetidinharnstoff in 2.7558 g Benzol; was einer Löslichkeit von 0.86 pCt. entspricht.

#### Isolupetidin mit Phenylcyanat.

Isolupetidin (0.5 g) wurde in Benzol gelöst und mit Phenylcyanat (0.52 g) versetzt. Nach Verdunsten des Benzols krystallisierte der gebildete Harnstoff sofort aus (0.45 g). Schmp. 102°.

0.1574 g Sbst.: 0.4168 g CO<sub>2</sub>, 0.1254 g H<sub>2</sub>O. — 0.1064 g Sbst.: 11.0 ccm N (21°, 761 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 72.4, H 8.6, N 12.0.

Gef. » 72.2, » 8.8, » 11.8.

Eine bei 15° ausgeführte Löslichkeitsbestimmung der reinen Substanz in Benzol ergab eine Löslichkeit von 12.6 pCt.

(0.1020 g Isolupetidinharnstoff lösten sich in 0.8065 g Benzol.)

#### Lupetidin mit Phenylsenföl.

Lupetidin in Ligroin gelöst wurde mit Phenylsenföl versetzt. Es schied sich sofort ein Oel ab, welches durch Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe und nach Stehen im Eisschrank fest wurde. Schmp. 83—84°.

0.1556 g Sbst.: 0.3849 g CO<sub>2</sub>, 0.1114 g H<sub>2</sub>O. — 0.1077 g Sbst.: 10.5 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>SN<sub>2</sub>. Ber. C 67.7, H 8.0, N 11.2.

Gef. » 67.5, » 7.9, » 11.0.

### Isolupetidin mit Phenylsenföl.

Isolupetidin (0.25 g) wurde in Ligroin gelöst und die berechnete Menge Phenylsenföl (0.3 g) hinzugesetzt. Es entstand sofort ein weisser Niederschlag (0.52 g). Schmp. 112—113°.

0.1082 g Sbst.: 10.7 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{14}H_{20}SN_2$ . Ber. N 11.2. Gef. N 11.1.

### Copellidin mit Benzolsulfochlorid.

Copellidin Sdp. 162<sup>1/4</sup>° (0.5 g) wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid (0.69 g) und Natronlauge geschüttelt. Es bildete sich ein schweres Öl, in welchem die betreffende Verbindung vorlag. Nach dem Reinigen wurde dasselbe längere Zeit im Luftpumpenexsiccator über Schwefelsäure getrocknet (0.6 g).

0.2055 g Sbst.: 10 ccm N (18.5°, 764.5 mm).

$C_{14}H_{21}O_2NS$ . Ber. N 5.2. Gef. N 5.6.

### Isocopellidin mit Benzolsulfochlorid.

Isocopellidin (0.5 g) Sdp. 164—166° wurde in Wasser gelöst und mit Benzolsulfochlorid (0.69 g) und Natronlauge behandelt. Es entstand hierbei ein Öl, welches nach einigen Tagen fest wurde (0.8 g). Schmp. 66°.

0.1441 g Sbst.: 6 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{14}H_{21}O_2NS$ . Ber. N 5.2. Gef. N 4.83.

### Copellidin mit Benzoylchlorid.

Copellidin (0.5 g), in Wasser gelöst, wurde mit Benzoylchlorid (0.55 g) und Natronlauge geschüttelt. Die hierdurch entstandene ölige Verbindung wurde gereinigt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet (0.8 g).

0.1743 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{15}H_{21}ON$ . Ber. N 5.3. Gef. N 6.0.

### Isocopellidin mit Benzoylchlorid.

Isocopellidin (0.5 g) wurde in Wasser gelöst und mit Benzoylchlorid (0.55 g) und Natronlauge geschüttelt. Es entstand ein Öl, welches gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet wurde (0.9 g).

0.2003 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{15}H_{21}ON$ . Ber. N 6.0. Gef. N 6.4.

### Isocopellidin mit Phenylcyanat.

Isocopellidin (0.5 g), in Benzol gelöst, wurde mit Phenylcyanat (0.46 g) versetzt. Nach einigen Tagen krystallisierte auf Zusatz von Ligroin die Verbindung aus (0.65 g). Schmp. 232—233°.

0.0992 g Sbst.: 0.2662 g  $CO_2$ .

$C_{15}H_{22}ON_2$ . Ber. C 73.17. Wasserbestimmung

Gef. » 73.18. ging verloren.

### Copellidin mit Phenylcyanat.

*d*-Copellidin (0.5 g)  $[\alpha]_D = +34^\circ 28'$  Sdp.  $161\frac{3}{4}$  wurde in Benzol gelöst und die berechnete Menge Phenylcyanat (0.46 g) hinzugesetzt. Nach einigen Tagen fiel ein weißer Körper aus (0.75 g). Schmp. 97–98°.

Beim Umkristallisiren aus Benzol blieb ein kleiner Theil unlöslich, der einen Schmp. von 233° zeigte. Dies ist der Schmelzpunkt von Isocellidinphenylcyanat. Wahrscheinlich hatte sich also eine kleine Menge in die Isoverbindung umgewandelt. Mit Isocellidinphenylcyanat gemischt, zeigte der Schmelzpunkt keine Depression. Nach Zusatz von Ligroin krystallisierte die Verbindung aus der Benzollösung. Schmp. 97—98°.

0.1407 g. Sbst.; 0.3783 g.  $\text{CO}_2$ , 0.1085 g.  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_{15}H_{22}ONa$ . Ber. C 73.17. H 8.94.

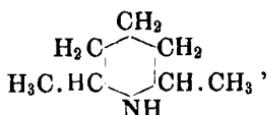
Gef. » 73.34. » 8.56.

Organisches Laborat. der Königl. Technischen Hochschule Berlin.

375. Arthur Marcuse und Richard Wolffenstein:  
Zur Kenntniss des Wasserstoffsuperoxyds.

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Beim Versetzen einer 3-prozentigen Wasserstoffsperoxydlösung mit  $\alpha'\alpha'$ -Lupetidin<sup>1)</sup>:



entsteht eine geringe Krystallabscheidung, die sich indess bei längerem Stehen wieder auflöst.

Zu ungleich besserer Ausbeute an diesen Krystallen gelangt man aber bei Verwendung von concentrirtem Wasserstoffsperoxyd.

Lupetidin (2.5 g) wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 30-prozentigem, reinem Wasserstoffsuperoxyd (1.25 g) vermischt. Der so erhaltene dichte Krystallbrei wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, sodann getrocknet und aus Aether umkristallisiert. Schmp. 69—70°. Die einfache Entstehungsart dieser Substanz liess eine blosse Zusammenlagerung von Wasserstoffsuperoxyd mit Lupetidin vermuten, und demgemäß erstreckte sich die Analyse auf die Bestimmung dieser beiden Componenten. Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator getrocknet.

<sup>1)</sup> Siehe vorstehende Abhandlung.