

hitzt man mit 2 Tln. konzentrierter Salzsäure und 1 Tl. Wasser im Rohr während einiger Stunden auf 125—130°, so erhält man ein krystallinisches Pulver, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 217—218° schmilzt und mit dem oben beschriebenen Dinitro-chinolon, für welches die Konstitution als 6.8-Dinitroderivat durch Oxydation zur 3.5-Dinitro-anthranilsäure nachgewiesen wurde, identisch ist.

6-Nitro-äthyl-carbostyryl.

Äthyl-carbostyryl siedet bei 266°, im Vakuum bei 130° unter 12 mm Druck. Das Pikrat bildet gelbe Blättchen, die bei 147° schmelzen und 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1524 g Sbst.: 0.2825 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 16.9 ccm N (15°, 718 mm).

C₁₇H₁₄O₃N₄ + H₂O. Ber. C 50.5, H 3.9, N 13.8.

Gef. » 50.6, » 3.8, » 13.5.

In derselben Weise wie der Methyläther der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure in der Kälte unterworfen, erhält man ein Mononitroderivat, das aus Benzol in weißen Nadeln krystallisiert. Es schmilzt bei 156—158°.

0.1139 g Sbst.: 0.2523 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1567 g Sbst.: 18.5 ccm N (18°, 714 mm).

C₁₁H₁₀O₃N₂. Ber. C 60.5, H 4.6, N 12.8.

Gef. » 60.4, » 5.2, » 12.7.

Auch dieses Produkt hat die Nitrogruppe in der 6-Stellung des Chinolinkerns substituiert, denn beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 120—125° erhält man durch Verseifung das bekannte 6-Nitro-chinolon vom Schmp. 280°.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

55. K. Hess, Cl. Ubrig und A. Eichel: Über die Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine der Pyrrolidin- und Piperidin-Reihe. 4. Mitteilung: Über eine Methode zur Alkylierung sekundärer Aminoalkohole.

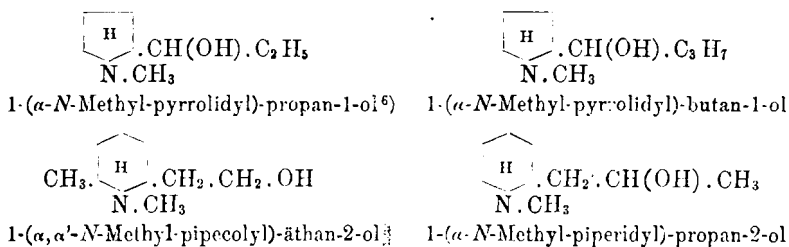
[Aus dem Chem. Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 22. Januar 1917.)

Es ist immer mit Schwierigkeiten verknüpft gewesen, sekundäre Aminoalkohole und Aminoketone zu tertiären Aminoalkoholen bzw. Ketonen zu alkylieren. Nur mit Mühe gelang es A. Ladenburg¹⁾ z. B., 1-(α -Piperidyl)-äthan-2-ol zu 1-(α -N-Methyl-piperidyl)-äthan-2-ol

¹⁾ A. 301, 132 [1898]; B. 24, 1622 [1891].

zu methylieren. Er benutzte schließlich methylschwefelsaures Kalium und erhielt in geringer Ausbeute dann nach einem umständlichen Reinigungsverfahren das einheitliche Präparat. Es ist ferner bekannt, mit welchen Schwierigkeiten sich z. B. die Chinatoxine¹⁾ alkylieren lassen. Nortropin²⁾ ließ sich nur in mäßiger Ausbeute in Tropin, Scopoligenin³⁾, nicht besser in Scopolin verwandeln. War die Synthese eines tertiären Aminoketons anzustreben, so wurden stets die Wege bevorzugt, die in anderer Weise als über die Iminobase führten. Auch wir⁴⁾ konnten berichten, daß sich die Alkylierung des 1-(α -Pyrrolidyl)-propan-1-ol und des 1-(α -Pyrrolidyl)-propan-2-ol zu den methylierten Alkoholen nur mäßig mit den bisher üblichen Mitteln ausführen ließ. Bei der dann von uns aufgefundenen Alkylierung dieser Basen mit Formaldehyd wurde gleichzeitig auch die Alkoholgruppe angegriffen. Es war daher eine angenehme Beobachtung, als wir⁵⁾ vor einiger Zeit feststellen konnten, daß diese Alkylierung ohne Beanspruchung der Alkoholgruppe glatt erfolgt, wenn bei Gegenwart von Ameisensäure gearbeitet wird. Hier wird an Stelle der Oxydation der Alkoholgruppe zur Ketogruppe die Ameisensäure zu Kohlensäure oxydiert. Wir wollen heute mitteilen, daß sich diese Reaktion verallgemeinern läßt, und daß sie uns in den bisher untersuchten Fällen in nahezu quantitativer Ausbeute methylierte tertiäre Hydramine gegeben hat. Es wurden folgende Derivate dargestellt:



Ferner wurde Scopoligenin in Scopolin⁷⁾, Pelletierin in ein Methylpelletierin verwandelt, wodurch, wie aus den nachfolgenden Abhandlungen hervorgeht, auch auf diesem Wege die Überführung eines Iminoketons in ein tertiäres Aminoketon ermöglicht wurde. In Fällen der Hydramine konnte nach der Reaktion die Alkoholgruppe durch

¹⁾ B. 27, 1280 [1894]. ²⁾ A. 216, 347 [1882]. ³⁾ Ar. 236, 26 [1898].

⁴⁾ B. 46, 3122, 3125 [1913].

⁵⁾ B. 48, 1888 [1915].

⁶⁾ Die experimentellen Angaben darüber finden sich in B. 48, 1905 [1915]. Die hier erhaltenen Daten zeigten, daß das früher durch Jodmethyl und Alkali gewonnene Derivat in B. 46, 3125 [1913] noch nicht ganz rein war.

⁷⁾ S. auch B. 48, 2059 [1915].

Veresterung mit Essigsäure und Benzoesäure nachgewiesen werden, im Falle des Ketons die Ketogruppe durch ein Semicarbazon. Wir behalten uns vor, die Reaktion auf aliphatische Hydramine zu übertragen.

Experimentelles.

1-(α -N-Methyl-pyrrolidyl)-butan-1-ol.

15 g 1-(α -Pyrrolidyl)-butan-1-ol¹⁾ wurden 5 Stunden mit 3.8 g Ameisensäure, 8.4 g 40-prozentiger Formalinlösung und 40 ccm Wasser auf 105—110° (die Temperatur wurde innerhalb des Eisenrohres gemessen) im Gattermannschen Bombenofen erhitzt. Nach der Reaktion hatte sich etwas Harz abgeschieden. Der Rohrinhalt zeigte starken Druck. Nach dem Alkalisieren mit Natron, Ausäthern im Kempfschen Extraktionsapparat, Trocknen der ätherischen Lösung über Pottasche und nach dem Abdunsten des Äthers bei 45—50° ergab sich die tertiäre Hydraminbase als ein farbloses, schwächer basisch riechendes Öl, das nach mehrmaligem Destillieren den Sdp. 89—92° (Ölbad 114—116°) bei 16 mm Druck zeigte. Ausbeute 11—12 g. Die Base löst sich nur schwer in Wasser, leicht in den organischen Lösungsmitteln.

0.1084 g Stbst.: 0.2732 g CO₂, 0.1168 g H₂O. — 0.1218 g Stbst.: 0.3070 g CO₂, 0.1356 g H₂O. — 0.1318 g Stbst.: 0.3330 g CO₂, 0.1432 g H₂O. — 0.1083 g Stbst.: 8.5 ccm N (14°, 736 mm, über H₂O abgelesen).

C₉H₁₉NO (157.16).

Ber. C 68.72, H 12.18, N 8.92.

Gef. » 68.73, 68.74, 68.90, » 12.06, 12.45, 12.16, » 8.89.

Wir haben versucht, die tertiäre Hydraminbase 1-(α -N-Methyl-pyrrolidyl)-butan-1-ol durch Hydraminspaltung als 1.2-Hydramin zu charakterisieren, sind aber bisher noch nicht zum Ziel gelangt. Der Einwirkung kochender Salzsäure hält die Base stand. 2 g Aminbase wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 72 Stunden am Rückfluß gekocht. Es konnten dann 1.5 g Ausgangsmaterial isoliert werden, das durch den Sdp. 88—92° (Ölbad 116—117°) bei 14 mm, die Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse und den Schmelzpunkt des Pikrats 113.5° (Mischschmelzpunkt 113.5°) als solches charakterisiert werden konnte.

Pikrat. 0.38 g Base wurden in 12 ccm Alkohol mit 0.55 g Pikrinsäure zusammengebracht und die Lösung stark konzentriert. Das Pikrat erstarrte nach mehrtägigem Stehen zu Krystallen, die sich nunmehr bequem aus heißem Alkohol umlösen ließen, wobei sie in rhombischen, teils würfelartigen, derben

¹⁾ Dargestellt nach unserer Angabe in B. 48, 1902 [1915]. Die dort angegebene Ausbeute betrug aus 100 g Butyrylpyrrol 22—24 g. Wir erhielten neuerdings aus 112 g Pyrrolderivat 32—34 g Pyrrolidinbase.

Formen erschienen und unter langsam vorhergehendem Sintern und Zusammenfließen den Schmp. 113—114° zeigten. In Äther löst sich das Pikrat schwer auf.

0.0888 g Sbst.: 0.1518 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1366 g Sbst.: 18 ccm N (19°, 737 mm, über H₂O abgelesen).

C₁₅H₂₂N₄O₈ (386.21). Ber. C 46.61, H 5.74, N 14.51.

Gef. » 46.62, » 5.70, » 14.63.

Essigsäureester. 2 g tertiäre Hydraminbase wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid einen Tag lang bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Anhydrids im Vakuum bei 40° wurde mit verdünnter Natronlauge alkalisiert und das sich dabei abscheidende Öl mit Äther gesammelt. Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Pottasche ergab sich in fast quantitativer Ausbeute der Essigsäureester des 1-(α -N-Methyl-pyrrolidyl)-butan-1-ols als ein wasserhelles, nur schwach basisch riechendes leichtflüssiges Öl. Sdp. 94—97° (Ölbad 130—135°) bei 13 mm.

0.1191 g Sbst.: 0.2896 g CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.1613 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 749 mm, über H₂O abgelesen).

C₁₁H₂₁NO₂ (199.18). Ber. C 66.27, H 10.63, N 7.03.

Gef. » 66.32, » 10.68, » 7.37.

Das Öl reagiert auf Lackmus alkalisch. Es löst sich in kaltem Wasser nur teilweise. In warmem Wasser ist es noch schwerer löslich. Die wäßrige Suspension riecht fruchtätherartig. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löst sich das Öl leicht auf.

Über die Oxydation der tertiären Hydraminbase siehe die Abhandlung von K. Hess, A. Eichel und Cl. Uibrig, Seite 358.

1-(α , α' -N-Methyl-picoly)-äthan-2-ol.

6.7 g 1-(α , α' -Picoly)-äthan-2-ol wurden mit 4 g 40-prozentiger Formalinlösung (statt 3.5 g der Theorie) und 2.5 g Ameisensäure in 14 ccm Wasser gelöst und 5 Stunden im Rohr bei 130—140° erhitzt. Nach der Reaktion war die Flüssigkeit hellbraun verfärbt und Druck im Rohr. Im Kempfschen Extraktionsapparat wurde dann der alkalisch gemachten Lösung die Base durch 36-stündiges Behandeln entzogen, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp. 114—118° (Ölbad 144—150°) bei 18 mm. Ausbeute 5.1—5.6 g. Das Öl ist wasserhell und kaum empfindlich gegen Luftsauerstoff. Die Base löst sich nicht unwesentlich in kaltem Wasser.

0.1334 g Sbst.: 0.3350 g CO₂, 0.1421 g H₂O. — 0.1376 g Sbst.: 11.15 ccm N (14°, 734 mm, über H₂O abgelesen).

C₉H₁₉NO (157.16). Ber. C 68.72, H 12.18, N 8.92.

Gef. » 68.48, » 11.91, » 9.16.

Essigsäureester. 3 g Hydraminbase wurden 41 Stunden mit 30 ccm Eisessig am Rückfluß gekocht. Im Vakuum wurde das Essigsäureanhydrid abdestilliert und der Rückstand mit konzentrierter Natronlauge aufgenommen.

Durch Chloroform wurde der Ester der alkalischen Lösung entzogen und im Vakuum destilliert. Sdp. 114—119° bei 16 mm (Ölbad 150—156°). Ausbeute 2 g. Das Öl verfärbt sich leicht gelblich; es hat einen schwach basischen, aromatischen Geruch.

0.1277 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.1206 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 729 mm, über H₂O abgelesen).

C₁₁H₂₁NO₂ (199.18). Ber. C 66.27, H 10.63, N 7.03.

Gef. » 66.04, » 10.57, » 7.32.

Auch dieser Ester löst sich nicht unwesentlich in kaltem Wasser, scheidet sich daraus beim Erwärmen zum Teil wieder ab, reagiert auf feuchtes Lackmuspapier stark alkalisch und ist in den üblichen organischen Solvenzien leicht löslich.

1-(α -Piperidyl)-propan-2-ol.

Wir hatten in unserer letzten Mitteilung¹⁾ schon erwähnt, daß das Reaktionsprodukt aus Picolin und Acetaldehyd nur in geringer Ausbeute zu gewinnen ist. Aus 940 g Handelspicolin (gemischt) gewannen wir neuerdings auch nicht mehr als 54 g 1-(α -Pyridyl)-propan-2-ol, selbst wenn die Reaktionstemperatur von 159° (diese wurde innerhalb des Eisenmantels gemessen, in den im Gattermannschen Ofen das gläserne Bombenrohr eingelegt wurde, während die an der am Ofen angebrachten Öffnung abgelesene Temperatur 140° betrug) genau eingehalten und dem nach dem Abtreiben des unangegriffenen Picolins²⁾ in der zurückbleibenden Lösung schwimmenden Harz durch Auskochen mit Salzsäure noch weitere Anteile Reaktionsprodukt entzogen wurden. Unser Material siedete bei 17 mm bei 112—116° (Ölbad 142—148°). Die Reduktion zum Piperidinalkohol wurde diesmal nicht, wie letzthin angegeben, mit Natrium und Alkohol nach der Ladenburgschen Vorschrift³⁾ ausgeführt, sondern durch katalytisch erregten Wasserstoff nach dem von A. Skita modifizierten Paalschen Verfahren. Dabei waren die Ausbeuten quantitativ, die Hydroxylgruppe wurde nicht angegriffen.

16.2 g Substanz in 100 ccm Eisessig und 24 ccm Wasser gelöst, mit 13 ccm Impfungslösung, 43 ccm 10-prozentiger wäßriger Platinchloridlösung und 20 ccm 10-prozentiger Gummi-arabicum-Lösung versetzt, nahmen in 21 Stdn. 45 Min. bei 3 Atm. Druck und 23° 8.38 l (reduziert auf 0° und 760 mm) Wasserstoff auf, während sich für die Hydrierung des Pyridinringes 7.94 l (0° und 760 mm) berechnen. Es wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet.

¹⁾ B. 48, 1904 [1915].

²⁾ Das zurückgewonnene Picolin wurde immer noch einmal mit Acetaldehyd behandelt. Dann betrug die Ausbeute an Alkin 3.8 % der Theorie.

³⁾ A. 301, 145 [1898].

Sdp. 114—115° (Ölbad 131—136°, bei 16 mm Druck. Ausbeute 15.5 g, d. i. 94% der Theorie).

Das Reaktionsprodukt erstarrt in der Vorlage nach einiger Zeit. Ladenburg gibt den Schmelzpunkt zu „niedrig, zu 45—47° an. Wir haben die Substanz aus Gasolin umgelöst, wobei sie beim Abkühlen in Kältemischung in schönen, vierkantigen Tafeln erschien. Sie zeigte dann den konstanten Schmp. 69—70° unter kurz vorhergehendem Weichwerden.

0.1107 g Sbst.: 0.2720 g CO₂, 0.1188 g H₂O. — 0.1034 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 738 mm, über H₂O abgelesen).

C₈H₁₇NO (143.15). Ber. C 67.14, H 11.89, N 9.78.

Gef. » 67.01, » 12.01, » 9.63.

Chlorhydrat. Das nicht mehr nach Salzsäuregas riechende Salz läßt sich aus einem warmen Gemisch von Äthylalkohol und Aceton bequem umlösen. Beim Abkühlen erscheint die Substanz in schönen Krystallen, die unter dem Mikroskop als prismatische Tafeln erscheinen. Schmp. 133° unter vorhergehendem Weichwerden.

0.0838 g Sbst.: 0.1682 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₈H₁₈NOCl (179.61). Ber. C 53.45, H 10.10.

Gef. » 53.50, » 9.96.

1-(α -N-Methyl-piperidyl)-propan-2-ol.

Das Derivat wurde schon von Ladenburg durch Methylierung der sekundären Base mit methylschwefelsaurem Kalium erhalten. Die Ausbeuten sind nach dieser Methode sehr schlecht. Ein Siedepunkt ist von Ladenburg nicht angegeben.

10 g Base wurden mit 5.6 g 40-prozentiger Formalinlösung, 3.6 g Ameisensäure und 24 ccm Wasser 4½ Stunden auf 140° erhitzt. Nach der Reaktion herrschte starker Druck im Rohr. Nach dem Alkalisieren und Ausäthern, Trocknen über Pottasche erhielten wir 8.8 g eines zunächst von 104—117° (Ölbad 140—150°) bei 16 mm übergelassenen Öles, das nach nochmaligem Destillieren von 114—118° (Ölbad 141—145°) bei 22 mm siedete. Sdp. 104—107° (Ölbad 127—133°) bei 10 mm.

0.0880 g Sbst.: 0.2208 g CO₂, 0.0952 g H₂O. — 0.1380 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 749 mm, über H₂O abgelesen).

C₉H₁₉NO (157.16). Ber. C 68.70, H 12.18, N 8.91.

Gef. » 68.43, » 12.10, » 8.68.

Die Base riecht angenehm aromatisch, mischt sich mit wenig Wasser (1:1) mit geringer Temperaturerhöhung. Bei mehr Wasser entsteht Trübung, die beim Erwärmen bis zur fast vollständigen Entmischung zunimmt, während sie beim Abkühlen völlig bis zur klaren Auflösung verschwindet. In den üblichen organischen Solvenzien löst sie sich leicht.

Pikrat. 0.998 g Substanz wurden mit 1.447 g Pikrinsäure in 33 ccm absolutem Alkohol zusammengebracht. In Kältemischung kam das Pikrat krystallinisch heraus. Vor der Analyse nochmals aus Alkohol umgelöst, schmolz die Substanz unter lang vorhergehendem Sintern bei 178°.

0.1086 g Sbst.: 0.1855 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.0802 g Sbst.: 10.25 ccm N (17°, 743 mm, über H₂O abgelesen).

C₁₅H₂₂N₄O₈ (386.21). Ber. C 46.61, H 5.74, N 14.51.

Gef. » 46.58, » 5.46, » 14.42.

Aus warmem Alkohol, in dem das Pikrat leicht löslich ist, erscheint es beim Abkühlen in Stäbchen, die zu Bündeln vereinigt sind. In Äther löst sich die Substanz kaum. Aus Benzol läßt sie sich auch umkrystallisieren.

Essigsäureester. 2 g Base wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 14 Stunden gekocht, das überschüssige Anhydrid im Vakuum abgedunstet und der braune Rückstand mit verdünnter Natronlauge versetzt. Durch Ausäthern wurde das Reaktionsprodukt der wäßrigen Lösung entzogen; die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und ergab, im Vakuum destilliert, ein farbloses Öl. Sdp. 109—112° (Ölbad 131—140°) bei 17 mm. Ausbeute 1.3 g. Das Öl zeigt angenehmen, geraniumartigen Geruch. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen ungefähr denen der vorbeschriebenen Ester. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus stark alkalisch.

0.1318 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.1286 g H₂O. — 0.1144 g Sbst.: 7.5 ccm N (17°, 736 mm, über H₂O abgelesen).

C₁₁H₂₁NO₂ (199.18). Ber. C 66.27, H 10.63, N 7.04.

Gef. » 66.42, » 10.91, » 7.25.

Benzoessäureester. 2.5 g Base wurden in überschüssiger 20-prozentiger Natronlauge mit 5 g Benzoylchlorid, das nach und nach eingetragen wurde, bis zum Verschwinden des Chloridgeruches geschüttelt und das Reaktionsprodukt mit Äther gesammelt. Das nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibende Öl wurde mit überschüssiger 20-prozentiger Salzsäure aufgenommen und der nicht darin lösliche Anteil, etwas Benzoessäureanhydrid, durch Äther entfernt. Durch fraktionierte Destillation des aus der salzsauren Lösung durch Abscheiden mit Alkali erhaltenen Öles ergaben sich 0.9 g reines Ausgangsmaterial (Sdp. 98—100°, Ölbad 115—120° bei 16 mm Druck) und 1.0—1.3 g analysenreiner Ester vom Sdp. 176—178° (Ölbad 210—220°) bei 16 mm. Das Öl ist wasserklar, etwas dünnflüssiger als Glycerin und hat einen schwachen aromatischen Geruch. Es ist schwer löslich in Wasser, es löst sich leicht in den üblichen organischen Solvenzien.

0.0900 g Sbst.: 0.2418 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 6.8 ccm N (15°, 735 mm, über H₂O abgelesen).

C₁₆H₂₃NO₂ (261.19). Ber. C 73.53, H 8.87, N 5.36.

Gef. » 73.28, » 8.90, » 5.35.

Vor einigen Jahren habe ich¹⁾ die methylierten Basen der beiden Hydramine 1-(α -Pyrrolidyl)-propan-1-ol und 1-(α -Pyrrolidyl)-propan-

¹⁾ B. 46, 3122, 3125 [1913].

2-ol durch Einwirkung von JCH_3 und Alkali erhalten. Die Darstellung von 1-(α -N-Methyl-pyrrolidyl)-propan-1-ol nach der neuen Methode wurde schon beschrieben¹⁾. Ich werde die andere Base auch nach der neuen Methode darstellen und dann darüber berichten.

Methylierung von Scopoligenin.

4.5 g Scopoligenin wurden in Auflösung mit 20 ccm Wasser mit 3 ccm 40-prozentiger Formalinlösung $2\frac{1}{2}$ Stunden im Bombenofen bei $130-135^\circ$ erhitzt. Nach der Reaktion war starker Druck im Rohr, die Lösung hatte sich nicht verfärbt.

Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde im Vakuum bis zum Sirup eingedunstet, dieser dann mit konzentriertem Alkali versetzt und auschloroformiert. Nach dem Trocknen über Pottasche ging der Chloroformrückstand einheitlich bei 120° (Ölbad $130-135^\circ$) und 24 mm über. Das Destillat erstarrte in der Vorlage zuerst gallertartig, dann homogen krystallin und war reinstes Scopolin. Schmp. 109° . Ausbeute $3\frac{1}{2}-4$ g.

Diese Arbeit und ein Teil der nachfolgenden Arbeiten wurden mit Mitteln ausgeführt, die mir von der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft zur Verfügung gestellt waren. Ich sage auch an dieser Stelle der Gesellschaft meinen besten Dank dafür. Hess.

56. K. Hess, A. Eichel und Cl. Ubrig: Über die Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine der Pyrrolidin- und Piperidin-Reihe. V. Mitteilung: Spaltung tertiärer Methylaminoketone in Formaldehyd und sekundäre Hydraminbase.

[Aus dem Chemischen Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 22. Januar 1917.)

Vor einiger Zeit²⁾ haben wir die Beobachtung gemacht, daß die durch Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre Hydraminbasen [1-(α -Pyrrolidyl)-butan-1-ol und 1-(α,α' -Pipicolyl)-äthan-2-ol] erhaltenen Reaktionsprodukte beim Behandeln mit Ketonreagenzien (z. B. Hydroxylamin) unter Abspaltung der Methylgruppe als Formaldehyd die sekundäre Base zurückergeben. Wir haben damals in vorbehaltlicher Angabe unsere Auffassung z. B. für die Pyrrolidinbase durch folgendes Bild wiedergegeben:

¹⁾ B. 46, 3125 [1913].

²⁾ B. 48, 1890 [1915].