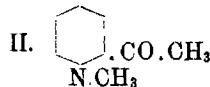
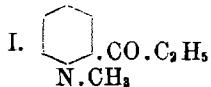


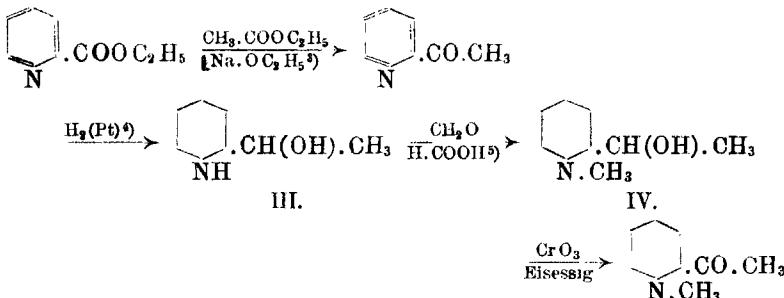
341. Kurt Heß und Wilhelm Corleis:  
Über das 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl]-[äthan-1-on].

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]  
(Eingegangen am 17. Oktober 1921.)

Unsere Untersuchungen in der Klasse des Methyl-isopelletierins (I.) und seiner Analogen finden zunächst ihre Fortsetzung in der Synthese des 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl]-[äthan-1-ons] (II.). Wir



haben die Base analog der Synthese des 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl]-[propan-1-ons]<sup>1)</sup> dargestellt, das, wie wir früher zeigten, mit *d,l*-N-Methyl-conhydrinon<sup>2)</sup> identisch ist:



Die Eigenschaften des neuen Amino-ketons sind im großen und ganzen denen des höheren Homologen ähnlich. Charakteristisch unterscheidet es sich durch die glatte Bildung eines Semicarbazons. Semicarbazons-Bildung trat beim 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl]-[propan-1-on]<sup>5)</sup> nicht ein, trotzdem hier die CO-Gruppe durch Oxim- und Hydrazon-Bildung<sup>6)</sup> nachweisbar war. Das durch Stickstoff-Isomerie verschiedene *d,l*-Methyl-isopelletierin gab dem gegenüber ein Semicarbazons<sup>6)</sup>, so daß unser neues Keton der natürlichen Base hierin nähersteht als dem synthetischen Homologen.

Unsere neue Base liefert ein Hydrazon, das durch Äthylat-Spaltung in das bereits von Ladenburg<sup>9)</sup> synthetisierte 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-

<sup>1)</sup> B. 52, 987 [1919].

<sup>2)</sup> B. 50, 1404 [1917]; 52, 982 [1919].

<sup>3)</sup> B. 33, 1229 [1900].

<sup>4)</sup> Vergl. Heß und Mitarbeiter, l. c.

<sup>5)</sup> Heß, Ubrig und Eichel, B. 50, 344 [1917].

<sup>6)</sup> B. 52, 985 [1919].

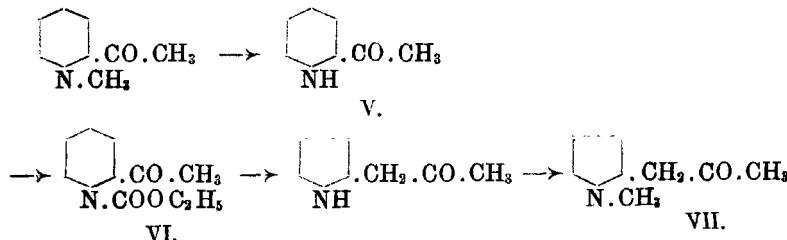
<sup>7)</sup> B. 52, 1629 [1919].

<sup>8)</sup> Piccinini, R. A. L. [5] 8, II 176 [1899]; C. 1899, II 879.

<sup>9)</sup> A. Ladenburg, B. 31, 290 [1898]. Vergl. auch A. Lipp, B. 33, 3517 [1900]. M. Heidrich, B. 34, 1891 [1901].

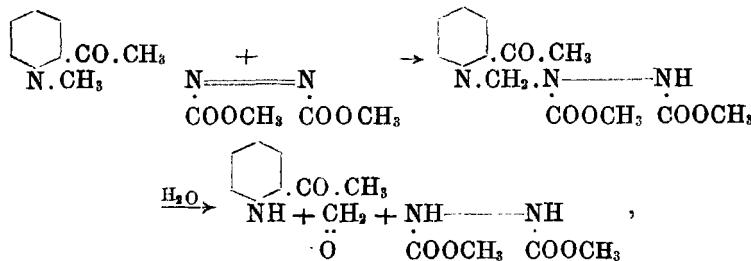
piperidyl]-äthan übergeht. Der Übergang ist nicht so glatt, wie der analoge Verlauf von *d,l*-Methyl-conhydrinon bzw. Methyl-isopelleterin zum *d,l*-Methyl-coniin<sup>1)</sup>.

Wir hatten die Synthese des 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl]-[äthan-1-ons] seinerzeit<sup>2)</sup> in Aussicht gestellt, weil nach der von uns beim höheren Homologen durchgeföhrten Folge die Möglichkeit des Überganges zum Hygrin (VII.) gegeben war:



Dieser, beim höheren Homologen glatt verlaufene Vorgang scheiterte bei unserer neuen Base bereits in der ersten Phase. Es war uns nämlich nicht möglich, die Entmethylierung des tertiären Amino-ketons zum sekundären Amino-keton (V.) durchzuführen.

Die schöne Methode von Otto Diels<sup>3)</sup> mit Azodicarbon-säure-ester versagte; es wurde nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen, so daß statt der erwarteten Umsetzung:



die von uns wiederholt erfolgreich an ähnlichen Körpern, z. B. beim höheren Homologen<sup>4)</sup>, durchgeföhr worden war, hier nach scheinbarer anfänglicher Bildung eines Additionsproduktes der Zerfall in die Ausgangskomponenten eintrat.

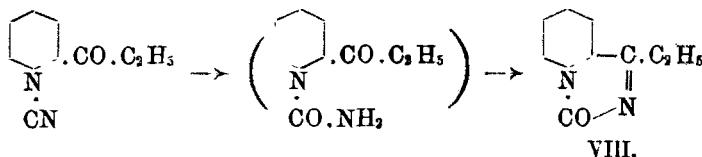
Alle anderen Bemühungen, zum sekundären Amino-keton zu gelangen, waren ebenfalls erfolglos: so erfolgte wohl mit Bromcyan nach der Methode von v. Braun<sup>5)</sup> die Umsetzung unserer Base zu

<sup>1)</sup> B. 50, 1398 [1917]; 52, 1629 [1919].      <sup>2)</sup> B. 52, 1627 [1919].

<sup>3)</sup> B. 46, 2008 [1913]; 47, 2041 [1914].

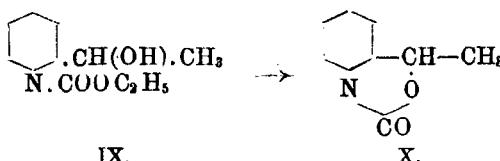
<sup>4)</sup> B. 52, 1000, 1630 [1919].      <sup>5)</sup> B. 33, 1428 [1900].

Brommethylat und Cyanamid-Derivat, doch trat bei der Verseifung des Cyanamid-Derivates das gewünschte sekundäre Amin nicht auf. Es bildete sich ein unbasischer Körper, der nicht in reinem Zustand erhalten wurde und der nach seinen Eigenschaften vermutlich ein Imidazolon-Derivat ist: das niedere Homologe des früher von uns beim Methyl-isopelletierin<sup>1)</sup> in glatter Reaktion analysenrein erhaltenen Hydrolysen-Produktes (VIII.) des Isopelletierin-cyanamides:



Die unmittelbare Oxydation des sekundären Hydramins (III.) mit Chromsäure verlief, offenbar weitergehend, analog unseren früheren Erfahrungen<sup>2)</sup> bei dem höheren Homologen, jedenfalls wurde der größte Teil des basischen Acetats durch die Oxydation zerstört.

Die Oxydation des Urethans des Hydramins (IX.) erfolgte ebenfalls unter weitergehender Oxydation, wobei auch hier das Material zum größten Teil zerstört wurde. Hier machten wir die Beobachtung, daß beim Versuch, das Urethan nach dem Umsatz mit Chlor-kohlensäure-ester durch Vakuum Destillation zu reinigen, Alkohol abgespalten wurde unter Bildung eines krystallisierenden Reaktionsproduktes, eine Reaktion, die nur durch die Annahme der Bildung des Oxazolidon-Derivates (X.) verständlich wird:



Die Oxydation des methylierten Hydramins (IV.) gab nur tertiäres Keton. Dies ist um so auffallender, als bei der Oxydation anderer, sehr ähnlich gebauter 1,2-Hydramine<sup>3)</sup> neben der Oxydation

<sup>1)</sup> B. 52, 999 [1919].

<sup>2)</sup> B. 50, 1389 [1917].

<sup>3)</sup> B. 50, 358, 1403 [1917]. Die Reaktion erfolgt glatt beim Methyl-conhydrin. Beim synthetischen *d,l*-[1-*a*-N-Methyl-piperidyl]-[propan-1-on], das in Form des Gemisches seiner *α*- und *β*-Form analog oxydiert worden war, hatten wir seiner Zeit (B. 52, 979 [1919]) nur das tertiäre Amino-keton erhalten. Wir haben den Versuch neuerdings mit den getrennten *α*- und *β*-Formen wiederholt. Wir erhielten wiederum in der Hauptsache aus beiden Formen das [*l*-*a*-N-Methyl-piperidyl]-[propan-1-on], dessen Identität mit *d,l*-Methyl-conhydrin bestätigt wurde (Pikrat und Jodmethylat). Nur eine geringe

von CH(OH) zu CO die Methylgruppe am Stickstoff glatt abgespalten wurde; so bei den Basen:



Wir glaubten, in dieser auffälligen Reaktion — die Methylgruppe wird als Formaldehyd aboxydiert — eine besondere Eigenart dieser tertiären 1,2-Hydramine zu sehen. Unser neues Hydramin zeigt jedenfalls, daß die Reaktion von geringfügigen konstitutiven Einflüssen abhängig ist.

In Anlehnung an unsere früheren Versuchsreihen in der Hydramin-Reihe haben wir auch das 1- $\alpha$ -Piperidyl [äthan 1-ol] (III.) der Einwirkung von Formaldehyd in Abwesenheit von Ameisensäure ausgesetzt, um neben der Methylierung gleichzeitig die Oxydation von CH(OH) zu CO durch den Formaldehyd zu erzielen. Das Ergebnis ist ähnlich, wie das von uns beim  $\alpha$ -Piperidyl-[propan-2-ol]<sup>1)</sup> erhaltenen, sowie das von Hrn. Rolfes<sup>2)</sup> auf unsere Veranlassung beim Dimethyl-diacetonamid studierte, wo in beiden Fällen Metoxazin-Derivate, statt der erwarteten Ketone sich bildeten. Bei dem in Frage stehenden Hydramin (III.) entstand entsprechend das Oxazolidin-Derivat, dessen Eigenschaften sich deutlich von denen des isomeren Ketons abhoben. Gerade durch die Semicarbazid-Bildung unseres Ketols, die in früheren Fällen ausgeblieben oder anomal verlaufen war<sup>3)</sup>, war es möglich, Oxazolidin-Derivat und Keton zu unterscheiden. Wir werden in einer späteren Mitteilung zusammenfassend auf diese Ver-

---

Menge sekundäres 1- $\alpha$ -Piperidyl-[propan-1-on] wurde in Form des Pikrates abgeschieden (Dissertat. Corleis, Hamburg 1921). Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten des Präparates pflanzlichen und synthetischen Ursprungs vermögen wir heute nicht zu geben.

<sup>1)</sup> B. 50, 1408 [1917]. Durch ein Versehen entsprechen die diktierten Formulierungen des auch hier beschriebenen Kondensationsproduktes von 1 Mol. 1- $\alpha$ -Piperidyl-[propan-2-ol] mit 2 Mol. Formaldehyd nicht der von uns wiederholt bestätigt gefundenen Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>NO. Unsere Formulierungen sehen nur 17 H Atome vor. Es muß also bei dem in Frage stehenden Vorgang neben der Kondensation mit 1 Mol. Formaldehyd noch eine normale Methylierung am Stickstoff erfolgt sein. Da durch Einwirkung von Semicarbazid das sekundäre 1,2-Hydramin wieder zurückgewonnen wird, so muß durch das Semicarbazid die am Stickstoff haftende Methylgruppe in ähnlicher Weise abgespalten worden sein, wie wir das für das entsprechende 1,3-Methylamino-keton<sup>4)</sup> scharf nachgewiesen haben. Wir sind im übrigen mit der Aufklärung der Reaktion beschäftigt.

<sup>2)</sup> B. 50, 351 [1917].

<sup>3)</sup> H. Rolfes, B. 53, 2203 [1920].

<sup>4)</sup> B. 50, 351 [1917].

hältnisse bei den Metoxazin- bzw. Oxazolidin-Derivaten und isomeren tertiären Amino-ketonen zurückkommen.

### Versuche.

#### 1- $\alpha$ -Piperidyl-[äthan-1-ol] (III.).

Das für die Darstellung dieser Base notwendige 1- $\alpha$ -Pyridyl-[äthan-1-on] ( $\alpha$ -Pyridyl-methyl-keton) haben wir nach der Vorschrift von A. Pinner<sup>1)</sup> aus Picolinsäure äthylester (dargestellt aus  $\alpha$ -Picolin, »Kahlbaum«) und Essigester bereitet. Die Ausbeute an Pyridyl-keton war 52 % der Theorie. Die Hydrierung erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Heß<sup>2)</sup>. Diese verlief quantitativ. 20.4 g  $\alpha$ -Pyridyl-methyl-keton wurden in 50 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst und in einem vorhydrierten Gemisch 10-proz. Platinlösung, 0.8 g Gummi arabicum, einige Tropfen einer Impfösung, die wir uns übrigens nicht mehr nach der umständlichen Vorschrift von Skita bereitet haben, sondern einfach durch Reduktion von 1 ccm 10-proz. Platinlösung mit einem Tröpfchen Hydrazin, und 50 ccm 50-proz. Essigsäure in dem unlängst beschriebenen Schüttelkolben<sup>3)</sup> der Hydrierung unterworfen. Wir erwärmen dabei auf 80—90°, wobei die Wasserstoff-Aufnahme gegenüber niederen Temperaturen erheblich beschleunigt wurde. Nach 2-tägigem Schütteln, wobei noch zweimal 2.5 g 10 proz. Platinlösung hinzugefügt worden waren, war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden.

Es ist zu bemerken, daß wir mit Vorteil von der unlängst von Willstätter und Waldschmidt-Leitz<sup>4)</sup> angegebenen Sauerstoff-Aktivierung während der Hydrierung, Gebrauch gemacht haben. War die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand gekommen, so wurde der Hydrierungskolben evakuiert und einmal Sauerstoff aus der Bombe eintreten gelassen. Dann wurde 15—20 Min. mit verschlossenem Hahn geschüttelt, darauf wieder evakuiert und nach dem Füllen mit Wasserstoff die Hydrierung fortgesetzt. Diese erfolgte dann ohne Zugabe von neuem Katalysator in befriedigender Weise. Wir haben das öfters wiederholt und bei anderen Ansätzen dabei die neue Zugabe von Katalysator sparen können.

Die Hydrierung unter Druck etwa in der Apparatur von A. Skita<sup>5)</sup> bei 2—5 Atm. Überdruck gab gegenüber dem Erwärmen auf 80—90° bei Atmosphärendruck keinen Vorteil, im Gegenteil benötigten wir hier zum Beispiel bei der Hydrierung von 30.6 g Pyridyl-methyl-keton (Zimmertemperatur) 8—10 Tage.

Die Reaktionslösung wurde im Vakuum bei 50° stark konzentriert und nach dem Übersättigen mit Alkali im Kempschen E-x

<sup>1)</sup> B. 33, 1229 [1900]; 34, 4240 [1901]. <sup>2)</sup> B. 52, 984 [1919].

<sup>3)</sup> B. 54, 2320 [1921]. <sup>4)</sup> B. 54, 113 [1921]. <sup>5)</sup> B. 45, 3594 [1912].

traktionsapparat erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Pottasche wurde die theoretisch geforderte Menge des bei 106—110° (Ölbad 135—150°) bei 18 mm siedenden Reduktionsproduktes erhalten. Das Präparat zeigte Schlierenbildung und bestand aus dem Gemisch der beiden diastereomeren Formen des 1- $\alpha$ -Piperidyl-[äthan-1-ols].

0.0991 g Sbst.: 0.2863 g CO<sub>2</sub>, 0.1047 g H<sub>2</sub>O. — 0.1042 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 752 mm, üb. 33-proz. KOH).

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NO (129.13). Ber. C 65.05, H 11.71, N 10.35.  
Gef. » 65.05, » 11.82, » 11.01.

Da wir im Rahmen der Aufgabe eine Trennung der beiden Diastereomeren nicht benötigten, haben wir das Gemisch unmittelbar weiter verarbeitet.

#### 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl]-[äthan-1-ol] (IV.).

Je 3 g 1- $\alpha$ -Piperidyl-[äthan-1-ol] wurden mit 2.8 g 40-proz. Formaldehyd-Lösung (= 1½ Mol.) und 2.2 g Ameisensäure (= 2 Mol.) und 8 ccm Wasser im Einschlußrohr 8 Stdn. auf 120—125° erhitzt. Nach der Reaktion war Druck im Rohr, der Inhalt bräunlich verfärbt. Nach dem Abscheiden durch Alkali wurde mit Äther gesammelt und in üblicher Weise das Methylierungsprodukt isoliert. Sdp., 94—105° (Ölbad 130—139°), ein wasserklares, schlierendes Öl, das Gemisch der beiden diastereomeren Formen, das wir unmittelbar weiter verarbeitet haben.

0.1066 g Sbst.: 0.2622 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O. — 0.0811 g Sbst.: 7 ccm N (18°, 754 mm, üb. 33 proz. KOH).

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NO (143.15). Ber. C 67.06, H 11.97, N 9.79.  
Gef. » 67.08, » 11.74, » 9.92.

#### 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl]-[äthan-1-on] (II.).

Je 14.2 g der vorbeschriebenen Mischung wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und bei 70—80° unter ständigem Turbinieren im Laufe von ½ Stde. tropfenweise mit einer Auflösung von 15.3 g (= 2.3 Mol. Sauerstoff auf 1 Mol. Base) über Phosphorpentoxyd scharf getrocknetem Chromäure-anhydrid in einem Gemisch von 20 ccm Eisessig und 15 ccm Wasser versetzt. Dann wurde nur ¼, Stde. auf 90° erwärmt, wobei die Lösung grasgrün wurde. Es wurde im Vakuum zum Sirup eingedunstet und nach dem Alkalisieren die Base mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne verdampft, der Rückstand alkalisch ausgeäthert. Der Äther-Rückstand ergab 10 g des einheitlich methylierten Ketons, das bei 78—80° (Ölbad 106—120°) bei 14 mm siegte. Ausbeute 10 g.

0.0972 g Sbst.: 0.2428 g CO<sub>2</sub>, 0.0952 g H<sub>2</sub>O. — 0.0994 g Sbst.: 8.8 ccm N (18°, 743 mm, üb. 33-proz. KOH).

Sekundäres Amino-keton C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO (127.11). Ber. C 66.08, H 10.31, N 11.02. Methyliertes → C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO (141.18). » » 68.02, » 10.71, » 9.98. Gef. » 68.15, » 10.96, » 10.02.

Auch bei der Verwendung von 1.1 Mol. aktivem Sauerstoff änderte sich das Resultat der Oxydation nur wenig. Ausbeute 67 % der Theorie, während der vorbeschriebene Versuch 71 % ergeben hatte. Bei der Oxydation war Geruch nach Formaldehyd im Gegensatz zu den früher beschriebenen Fällen nicht zu bemerken.

Das 1-[*α*-N-Methyl-piperidyl]-[äthan-1-on] ist ein dünnflüssiges, hygroskopisches Öl von stark basischem, narkotischem Geruch. Es ist ziemlich empfindlich, färbt sich auch im eingeschmolzenen Glasgefäß bald gelb, dann dunkelbraun und setzt beim längeren Aufbewahren harzige, in Äther unlösliche Öltröpfchen ab.

Pikrat: 0.4 g Base wurden mit 0.6 g Pikrinsäure in gesättigter alkoholischer Auflösung versetzt. Beim Kühlen mit Eiswasser fiel das Pikrat aus. Nach dreimaligem Umkristallieren aus absol. Alkohol lag der Schmelzpunkt scharf bei 119—120°, zu ze Prismen.

0.0876 g Sbst.: 0.1447 g CO<sub>2</sub>, 0.0400 g H<sub>2</sub>O. — 0.0984 g Sbst.: 13.1 ccm N (16°, 752 mm, üb. 33 proz. KOH).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (370.18). Ber. C 45.88, H 4.90, N 15.14. Gef. » 45.10, » 5.11, » 15.39.

Semicarbazone: 1 g Base wurde in einem Gemisch von 0.8 ccm Wasser und 0.9 ccm Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 0.8 g Semicarbazid-Chlorhydrat in 3 ccm Wasser und 1 ccm absol. Alkohol versetzt. Nach 2-tägigem Stehen wurde mit einer Lösung von 0.5 g Natriumhydroxyd in 1 ccm Wasser alkalisiert und die dabei ausfallenden Krystalle nach dem Abnutzen durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 175—177°.

0.0994 g Sbst.: 0.1980 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 g H<sub>2</sub>O. — 0.0654 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 751 mm, über 33 proz. KOH).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O (198.18). B-r. C 54.49, H 9.15, N 28.28. Gef. » 54.34, » 9.04, » 28.16.

### Jodmethylat.

0.5 g Base, in 0.3 ccm absol. Alkohol gelöst, wurden mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Beim Eindunsten im Exsiccator über Schwefelsäure schied sich das Jodmethylat in kleinen tafelförmigen Krystallen ab. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol: Schmp. 144°; vor der Analyse wurde im Vakuum bei 110° getrocknet.

0.1389 g Sbst.: 0.1938 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O — 0.2035 g Sbst.: 8.3 ccm N (14°, 753 mm, üb. 33-proz. KOH).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NOJ (283.07). Ber. C 38.15, H 6.41, N 4.95. Gef. » 38.06, » 6.56, » 4.76.

### Hydrazon.

3 g Ketobase wurden in 25 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 8 g Hydrazin-Hydrat versetzt und die Mischung mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure angesäuert, bei 15 mm und 40–50° fast bis zur Trockne konzentriert, alkalisiert, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit gepulvertem Ätzkali getrocknet. Bei der Destillation ergaben sich neben einem Vorlauf ca. 1 g Hydrazon vom Sdp. 115–117° (Ölbad 157–162°), während im Kolben 0.7 g eines dickflüssigen Öles (Ketazin?) zurückblieben.

Das Hydrazon war nicht analysenrein.

$C_8H_{17}N_3$  (155.17). Ber. N 27.09. Gef. N 25.71.

Beim Versetzen mit der berechneten Pikrinsäure-Lösung ergab das Hydrazon zunächst ein öliges Pikrat, das wir zum Krystallisieren brachten, und das nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser konstant bei 189° (u. Zers.) schmolz.

0.0509 g Sbst.: 9.9 ccm N (17°, 749 mm, üb. 38-proz. KOH).

$C_{14}H_{20}N_6O_7$  (384.22). Ber. N 21.88. Gef. N 22.29.

Für die

### Spaltung mit Natriumäthylat

wurde das Hydrazon (1.3 g) mit einer Auflösung von 1.3 g Natrium in 22 ccm Alkohol 8 Stdn. im Rohr auf 160–170° erhitzt. Nach dem Ansäuern wurde im Vakuum eingedunstet und nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert, verdunstet, der Rückstand mit wenig Alkali zerlegt, die nach Coniin riechende Base in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt und das nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene Pikrat aus heißem Wasser umgelöst, wobei es in langen Nadeln anschließt. Es zeigt die beschriebenen Löslichkeitseigenschaften Schmp. 170–171° nach dem Umlösen unverändert. A. Lipp<sup>1)</sup> gibt 175–176° für das Pikrat an.

### Einwirkung von Azodicarbonsäure-ester auf 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl]-[äthan-1-ol].

6 g Base wurden in 15 ccm frisch destilliertem Methylalkohol gelöst und 7.3 g Azodicarbonsäure-ester hinzugegeben. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung und geringe Gasentwicklung ein. Die Reaktion wurde durch Kühlen mit Eiswasser gemäßigt und das Reaktionsgemisch über Nacht sich selbst überlassen. Dann wurde der Methylalkohol im Vakuum abgedunstet und der zähflüssige, bernsteingelbe Rückstand 8 Stdn. mit 18 ccm *n*-Salzsäure erhitzt,

<sup>1)</sup> B. 33, 3517 [1900].

wobei die Lösung sich dunkler färbte und eine bald nachlassende Gasentwicklung, indessen kein Geruch nach Formaldehyd, auftrat. Nach 2-tägigem Stehen hatten sich keine Krystalle von Hydrazinester abgeschieden, während dies sonst der Fall ist. Die Lösung wurde im Vakuum bei 40° auf das halbe Volumen eingeengt, alkalisiert und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise isoliert. Sdp.<sub>20</sub> 84—87° (Ölbad 112—122°). Ausbeute 3.9 g. Das Öl erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

0.0996 g Sbst.: 0.2486 g CO<sub>2</sub>, 0.0965 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO (127.11). Ber. C 66.08, H 10.31.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO (141.13), » » 68.02, » 10.71.

Gef. » 68.09, » 10.84.

Die Base erwies sich auch durch ihre Salze als unverändertes Ausgangsmaterial.

Beim Destillieren blieb im Kolben ein zähflüssiger Rückstand zurück, der sich in *n*-Salzsäure nicht klar löste und auch beim Erwärmen keinen Formaldehyd abspaltete.

Mehrfach wiederholte ähnliche Ansätze haben kein anderes Resultat ergeben.

#### Einwirkung von Bromcyan auf 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl]-[äthan-1-on].

4.7 g Base wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit einer Auflösung von 3.9 g (= 0.35 g mehr als der Theorie entspricht) frisch sublimiertem Bromcyan in 10 ccm Äther unter Eiskühlung versetzt. Die fast momentan entstehende Trübung (wahrscheinlich des nach J. v. Braun<sup>1)</sup> entstandenen, hier nicht isolierbaren Anlagerungsproduktes) verschwand bei mehrstündigem Stehen in Eiswasser unter Bildung eines gelben Öles, das sich am Boden des Glases ansammelte. Nach 2 Stdn. war der überstehende Äther vollkommen klar und wurde abdekantiert. Das Öl, welches, wie weiter unten ausgeführt, das Brommethylat des 1-[ $\alpha$ -N-Methyl-piperidyl]-[äthan-1-ons] ist, wurde zweimal unter Verreiben mit Äther gewaschen und die ätherischen Lösungen über Pottasche getrocknet. Der Äther-Rückstand war ein dunkelgelbes sirupöses Öl. Ausbeute 2.4 g. Es wurde mit 20 ccm 10 proz. Salzsäure versetzt, wobei leichte Erwärmung auftrat. Es wurde 8 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, wonach die Lösung rot verfärbt war. Nach dem Alkalisieren schied sich ein in Äther sehr schwer lösliches Öl ab, das nach Eindunsten der alkalischen Lösung und Ausziehen mit Alkohol abgetrennt wurde. Harzanteile wurden durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther nach Möglichkeit entfernt. Das sirupöse gelbe Öl wurde im Vakuum-Exsiccator getrocknet und die spröde harte Masse analysiert.

---

<sup>1)</sup> a. a. O.

Imino-keton C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO. Ber. N 11.02. Gef. N 14.52.  
 Für Cyanamid-Derivat bzw. Imidazolonderivat » » 18.42.

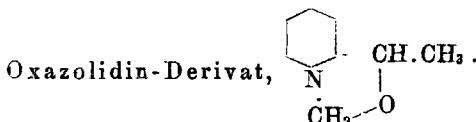
Das Präparat enthält also nicht das gesuchte sekundäre Keton. Es enthält wahrscheinlich das Imidazolon-Derivat gemäß den früher beim Methyl-isopelletierin gefundenen Vorgang. Wir haben auf eine weitere Reindarstellung vorläufig verzichtet.

Das bei dem Umsatz mit Bromcyan aus ätherischer Lösung ausfallende, nicht zur Krystallisation zu bringende Brommethylat haben wir in Form des in üblicher Weise dargestellten, gut krystallisierenden Goldsalzes des Chlormethylates analysiert. Schmp. 142°; ockergelbe Krystalle aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser.

0.1019 g Sbst.: 0.082 g CO<sub>2</sub>, 0.0311 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO Cl. AuCl<sub>3</sub> (495.19). Ber. C 21.81, H 3.66.

Gef. » 21.95, » 3.42.



1.8 g 1- $\alpha$ -Piperidyl-[äthan-1-ol] wurden mit 2 ccm konz. Salzsäure, 1.5 ccm Wasser und 1.5 g 40-proz. Formaldehyd-Lösung (= 1 1/2 Mol.) 5 Stdn. im Rohr auf 120—130° erhitzt. Der gelbbräunliche Rohrinhalt wurde mit 10 ccm 50-proz. Kalilauge alkalisirt und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand ergab 1.1 g des bei 79—81° bei 18 mm siedenden Reaktionsproduktes.

0.0964 g Sbst.: 0.2392 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O. — 0.1020 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 753 mm, üb. 33-proz. KOH).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO (141.13). Ber. C 68.02, H 10.71, N 9.93.

Gef. » 67.70, » 14.45, » 9.86.

Pikrat: Auf Zusatz von kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäure-Lösung fiel das Pikrat sofort krystallinisch aus, nach zweimaligem Umlösen aus absolutem Alkohol Schmp. 163°. Feine Nadeln.

0.0998 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 750 mm, üb. 33-proz. KOH).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (370.18). Ber. N 15.14. Gef. N 15.21.

Das diesem Oxazolidin-Derivat entsprechende

#### Oxazolidon-Derivat (X.)

wurde aus dem Urethan des 1- $\alpha$ -Piperidyl-[äthan-1-ols] erhalten. Das Urethan wurde durch Umsatz mit Chlorkohlensäureäthylester in Natriumhydroxyd-alkalischer Lösung in üblicher Weise dargestellt. Beim Versuch, das Reaktionsprodukt, das mit Äther gesammelt worden war, im Vakuum zu destillieren, erfolgte unter heftigem Schäumen Alkohol-Abspaltung. Hierbei bildete sich das Oxazolidon-Derivat,

das bei nochmäiger Destillation im Vakuum konstant bei 164° (Ölbad 204°), 14 mm, überging. Beim Abkühlen mit Eiswasser erstarrte das Öl zu einer eisblumen-artigen Krystallmasse. Ausbeute aus 2.5 g 1- $\alpha$ -Piperidyl-[äthan-1-ol] ca. 1.5 g analysenreines Reaktionsprodukt.

0.1026 g Sbst.: 0.2818 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O. — 0.1111 g Sbst.: 8.7 ccm N (15°, 752 mm, üb. 38-proz. KOH).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (155.11). Ber. C 61.89, H 8.45, N 9.03.

Gef. • 61.63, \* 8.61, • 9.09.

Wir haben versucht, das primäre Umsatzprodukt von Chlor-ameisensäure-äthylester (vor der Destillation), sowie auch 1- $\alpha$ -Piperidyl-[äthan-1-ol] mit Chromsäure-anhydrid in Eise-sig-Lösung unter den bekannten Bedingungen zu oxydieren. Aus etwa 2.5 g ergaben sich nach dem Aufarbeiten nur 0.5 g eines bei etwa 145° und 13 mm übergehenden Präparates, das gegen Luftsauerstoff überaus empfindlich war und von dem wir ein Semicarbazone, ein Oxim und ein krystallisiertes Pikrat nicht erhalten konnten. Wir haben die Untersuchung abgebrochen.

#### **842. Otto Dimroth und Theo Faust: Über die Borsäureester der Oxy-anthrachinone.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1921.)

In der Technik der Oxy-anthrachinone spielt die Borsäure eine wichtige Rolle. Daß Borsäure auf Oxy-anthrachinone irgendwie einwirkt, wird durch die Veränderung von Farbe und Spektrum ersichtlich, welche die Lösung vieler Oxy-anthrachinone in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Borsäure erfährt; dies spektroskopische Verhalten wird zur Charakterisierung von Oxy-anthrachinonen viel verwendet. Die Patent Literatur des Anthrachinon-Gebietes<sup>1)</sup> enthält eine Fülle von Angaben über die Verwendung der Borsäure für präparative Zwecke, von denen nur einige besonders charakteristische herausgegriffen seien.

1. Als Schutzmittel bei Oxydationen: Borsäure, der Lösung in konz. Schwefelsäure zugesetzt, mildert den Verlauf von Oxydationsvorgängen. So wird Alizarin (I.) durch hochprozentige rauchende Schwefelsäure zu Alizarin-Bordeaux (III.), Chrysazin (IV.) zu Hexaoxy-anthrachinon (VI.) oxy-

<sup>1)</sup> Eine gute Orientierung über den Stand der technischen Anthrachinon-Chemie gibt ein Vortrag: Über den gegenwärtigen Stand der Chemie des Anthrachinons, Jahresbericht der industriellen Gesellschaft Mülhausen (1914) und Bl. [4] 15, 1 [1914] des früheren Direktors der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. R. E. Schmidt, dem die Entwicklung dieses Gebietes zum guten Teil zu danken ist.