

erwärmt. Schließlich wurde das Reaktionsprodukt mit Eiswasser zersetzt und das Gemisch von Schwefelkohlenstoff und wäßr. Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Schwefelkohlenstoff abdestillierte; aus dem wäßr. Rückstand schied sich ein Öl ab, das mit Äther extrahiert wurde. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, der Äther nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das Keton ging unter 6 mm bei 157—159° als hellgelbes Öl über. Ausbeute 60—65% d. Th. Aus dem Öl schieden sich nach längerem Aufbewahren Krystalle aus.

Oxim: Aus 3 g Keton erhielten wir nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol 0.45 g Oxim vom Schmp. 147—151°.

3.496 mg Sbst. (im Vakuum bei 100° über P_2O_5 getrocknet): 10.175 mg CO_2 , 2.627 mg H_2O . — 6.59, 6.33 mg Sbst.: 0.333 (12°, 760 mm), 0.314 (12.5°, 751 mm) ccm N_2 .

$C_{15}H_{19}ON$. Ber. C 78.6, H 8.3, N 6.1.

Gef. „ 78.33, H 8.41, „ 5.97, 5.87.

Semicarbazon: Nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol schmolz es bei 211—217°.

387. C. Mannich und H. Davidsen: Über einfache Enamine mit tertiär gebundenem Stickstoff.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. August 1936.)

Substanzen, welche das System $R.CH:CR.NR_2$ (R = Wasserstoff oder Alkyl) enthalten, sind wenig bekannt; sie werden nach einem Vorschlage von Wittig¹⁾ als Enamine bezeichnet. Die beschriebenen Verbindungen²⁾ dieser Art sind meistens kompliziert gebaut, ihre Enamin-Natur nicht immer zweifellos. Wir beschreiben hier einige einfache Vertreter dieser Klasse; der Stickstoff ist in ihnen tertiär gebunden, daher sind sie sicher Enamine und nicht Aldimine oder Ketimine.

Wenn man einen Aldehyd bei Gegenwart von festem Kaliumcarbonat mit einem sekundären Amin zusammenbringt, so erhält man leicht unter Wasseraustritt Diamine, in welchen beide Aminreste an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Aus Butyraldehyd und Piperidin entsteht 1.1-Bis-piperidino-butan (I). Diese Kondensationsprodukte sind, wenn der verwendete Aldehyd benachbart zur Aldehydgruppe mindestens ein Wasserstoffatom besitzt, im allgemeinen nicht unzersetzt destillierbar. Erhitzt man sie bei passend gewähltem verminderten Druck, so wird ein Mol. Amin abgespalten und es destilliert eine ungesättigte Base, ein Enamin. Das 1.1-Bis-piperidino-butan (I) zerfällt demgemäß in Piperidin¹ und 1-Piperidino-buten-(1) (II):

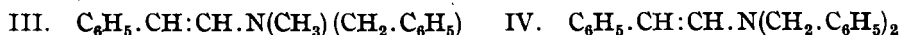


¹⁾ B. 60, 1088 Anm. [1927].

²⁾ vergl. z. B. Claisen, A. 281, 355 [1894]; Eckstein, B. 25, 2029 [1892]; Eibner, B. 27, 1299 [1894]; A. 318, 58 [1901]; v. Auwers, B. 63, 1072 [1930]; B. 64, 2748 [1931]; Wegler u. Ruzicka, B. 68, 1059 [1935].

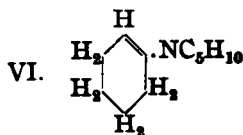
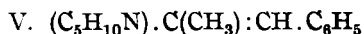
Die Reaktion läßt sich am besten mit Piperidin durchführen, weniger eignet sich Diäthylamin, weit schlechter reagiert Methylanilin. Von Aldehyden haben wir Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Önanthol, Phenyl-acetaldehyd mit gutem Erfolge verwendet; Hydro-zimtaldehyd reagiert schlecht. Acetaldehyd kondensiert sich mit Piperidin glatt zu 1.1-Piperidino-äthan, das im Hochvakuum destillierbar ist. Erhitzt man bei höherem Druck, so erfolgt Dissoziation in Piperidin und Vinyl-piperidin, die gemeinsam überdestillieren und sich in der Vorlage unter Selbsterwärmung wieder zu 1.1-Bis-piperidino-äthan vereinigen.

Die aus den aliphatischen Aldehyden erhaltenen Enamine sind fast farblose Flüssigkeiten, die aus Phenyl-acetaldehyd gewonnenen sind gelb. Die Haltbarkeit ist nicht groß, auch tritt leicht Dunkelfärbung ein. Gegen Laugen und kaltes Wasser ist das 1-Piperidino-buten-(1) (II) ziemlich beständig, verd. Säuren spalten besonders beim Erwärmen hydrolytisch in Piperidin und Butyraldehyd. In diesem Ergebnis der sauren Hydrolyse liegt der Beweis für die angenommene Lage der doppelten Bindung. Die Enamine addieren mehr oder weniger rasch sekundäre Basen; die Addition von Piperidin an 1-Piperidino-buten, die zu 1.1-Bis-piperidino-butan führt, ist messend verfolgt worden. Alle dargestellten Enamine sind leicht hydrierbar, wobei gesättigte tertiäre Amine entstehen. Man kann mithin auf dem geschilderten Weg Aldehyde in tertiäre Amine verwandeln. Aber auch der Übergang vom Aldehyd zu sekundären und primären Aminen ist möglich, wenn man zur Kondensation sekundäre Amine verwendet, welche Benzylgruppen enthalten. Das aus Phenyl-acetaldehyd und Methyl-benzylamin erhaltene Enamin III verbraucht bei energischer Hydrierung 2 Mol. Wasserstoff, wobei die Benzylgruppe als Toluol abgespalten wird. Es entsteht somit Methyl-(β -phenyl-äthyl)-amin.



Kondensiert man Phenyl-acetaldehyd mit Dibenzyl-amin, so entsteht — ohne daß ein Zwischenprodukt faßbar ist — das krystallisierbare, gelblich gefärbte Enamin IV. Bei der Hydrierung verbraucht es schließlich 3 Mol. Wasserstoff unter Bildung von β -Phenyl-äthylamin.

Weniger Erfolg haben wir gehabt, als wir versuchten, die Reaktion auf Ketone zu übertragen. Die wasserentziehende Kraft des Kaliumcarbonats reicht hier im allgemeinen nicht aus, um Kondensation mit sekundären Basen zu bewirken. Verwendet man aber Calciumoxyd, so tritt bei erhöhter Temperatur manchmal Reaktion ein. Zwar haben sich Diäthyl-keton, Methyl-hexyl-keton und Acetophenon nicht in der gewünschten Weise mit Piperidin umsetzen lassen; auch Benzyl-aceton reagiert schlecht. Aber aus Phenyl-aceton, das dem gleichfalls gut reagierenden Phenyl-acetaldehyd verwandt ist, läßt sich mit Piperidin ein Enamin V erhalten, ebenso mit Diäthyl-amin.



Cyclohexanon liefert mit Piperidin das Enamin VI. Auch diese Enamine lassen sich durch Hydrierung leicht absättigen.

Beschreibung der Versuche.

1.1-Bis-piperidino-äthan, $(C_5H_{10}N)_2 \cdot CH \cdot CH_3$.

Zu 42.5 g stark gekühltem Piperidin ($\frac{1}{2}$ Mol) gibt man 10 g Kaliumcarbonat und läßt unter Turbinieren 11 g frisch destillierten Acetaldehyd ($\frac{1}{4}$ Mol) eintropfen; die Temperatur hält man unter $+5^\circ$. Man rührt noch $\frac{1}{4}$ Stde., gießt vom Kaliumcarbonat ab und destilliert das Öl im Hochvakuum. Hierbei geht das Bis-piperidino-äthan bei $58-60^\circ/3$ mm über.

0.1779 g Sbst.: 0.4768 g CO_2 , 0.1910 g H_2O . — 0.1549 g Sbst.: 18.8 ccm N (21° , 759 mm).

$C_{12}H_{24}N_2$. Ber. C 73.39, H 12.33, N 14.28.

Gef. „ 73.1, „ 12.01, „ 14.1.

Die Destillation bei höheren Drucken liefert einen Vorlauf von Piperidin, dann folgt eine Fraktion, die zwar ziemlich konstant siedet (Sdp.₁₈₅ 108° ; Sdp.₁₆ 42°), aber wohl nicht einheitlich ist, sondern eine Mischung von Piperidin und Vinyl-piperidin sein dürfte. Hydriert man eine derartige Fraktion sogleich nach der Destillation mit Platinoxid in Cyclohexan, so erhält man reichlich *N*-Äthyl-piperidin.

N-Propenyl-piperidin, $C_5H_{10}N \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

42.5 g Piperidin ($\frac{1}{2}$ Mol) und 14.5 g ($\frac{1}{4}$ Mol) Propionaldehyd werden mit 10 g Kaliumcarbonat zu 1.1-Bis-piperidino-propan kondensiert. Destilliert man das Öl bei 75 mm Druck, so erhält man zunächst 16 g Piperidin; der Hauptteil (31 g) geht zwischen $82-102^\circ$ als farbloses Öl über, das sich bei der Aufbewahrung gelb färbt. Bei erneuter Destillation siedet das *N*-Propenyl-piperidin bei $61-63^\circ/10$ mm.

0.1719 g Sbst.: 17.6 ccm N (26° , 750 mm).

$C_8H_{15}N$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.5.

Bei der Hydrierung in Cyclohexan mit Platinoxid entsteht glatt *N*-Propyl-piperidin.

1-Piperidino-buten-(1), $C_5H_{10}N \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

8.5 g Piperidin, 3 g Kaliumcarbonat und 3.6 g *n*-Butyraldehyd werden zu 1.1-Bis-piperidino-butan kondensiert. Dieses zersetzt sich bei etwa 85° Badtemperatur; man erhält 2 g Piperidin und eine Hauptfraktion (7.5 g), die bei nochmaliger Destillation 4.5 g Piperidino-buten vom Sdp.₁₀ $70-71^\circ$ liefert.

0.1044 g Sbst.: 9.20 ccm N (19° , 756 mm).

$C_9H_{17}N$ (139.1). Ber. N 10.07. Gef. N 10.2.

Bei der Hydrierung in absol. Alkohol entsteht 1-Piperidino-*n*-butan.

Anlagerung von Piperidin: Eine Mischung von je 1 Mol. Enamin und Piperidin zeigt gleich nach dem Zusammengeben den Brechungsindex 1.48064 bei 13.5° (Pulfrich-Refraktometer). In 4 Tagen steigt *n* auf 1.48820 und bleibt dann praktisch konstant. 1.1-Bis-piperidino-butan zeigt bei 13.5° den Brechungsindex 1.48666. — Die Dichte der frisch bereiteten Mischung beträgt 0.878 bei 20° und steigt in 4 Tagen auf 0.905, die Dichte des 1.1-Bis-piperidino-butans.

1-Piperidino-iso-buten-(1), $C_5H_{10}N \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$.

17.2 g Piperidin, 7 g Pottasche und 7.2 g Isobutyraldehyd werden zu 1.1-Bis-piperidino-iso-butan kondensiert. Bei der Destillation wurde nach einem Vorlauf von Piperidin das Piperidino-iso-buten als farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 65–67° erhalten.

0.1524 g Subst.: 13.45 ccm N (19°, 755 mm).

$C_9H_{17}N$ (139.1). Ber. N 10.07. Gef. N 10.25.

Die Hydrierung in absol. Alkohol ergibt *N*-Isobutyl-piperidin.

1-Piperidino-hepten-(1), $C_5H_{10}N \cdot CH \cdot CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$.

1 Mol. Önanthol und 2 Mol. Piperidin werden durch Pottasche zu 1.1-Bis-piperidino-heptan kondensiert. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes spaltet sich Piperidin ab und man erhält das *N*-Heptenyl-piperidin; Sdp.₁₀ 129–130°.

0.1258 g Subst.: 8.7 ccm N (26°, 749 mm).

$C_{13}H_{23}N$ (181.2). Ber. N 7.73. Gef. N 7.8.

Bei der Hydrierung in Cyclohexan mit Platinoxid entsteht nahezu quantitativ *N*-Heptyl-piperidin. Es siedet bei 121°/13 mm. Sein Pikrat (aus Wasser) schmilzt bei 98°.

1-Diäthylamino-hepten-(1), $(C_2H_5)_2N \cdot CH \cdot CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$.

In eine Mischung von 12.5 g wasserfreiem Diäthylamin, 30 ccm absol. Äther und 5 g Kaliumcarbonat läßt man unter Kühlung 10 g Önanthol eintropfen. Nach dem Abfiltrieren des Carbonates destilliert man unter 110 mm Druck. Hierbei wird 1 Mol. Diäthylamin abgespalten. Die Hauptfraktion, die bei 134–140° als farbloses Öl übergeht, nimmt beim Aufbewahren rasch eine dunkle Farbe an.

Bei der Hydrierung (bei 60° in Cyclohexan-Lösung mit Platinoxid) nimmt die Substanz 1 Mol. Wasserstoff auf. Das Diäthylamino-heptan siedet bei 198°. Sein Chloroaurat bildet (aus verd. Methylalkohol) gelbe, bei 48° schmelzende Nadeln.

0.2399 g Subst.: 0.0928 g Au.

$C_{11}H_{23}N$, $HAuCl_4$. Ber. Au 38.57. Gef. Au 38.68.

1-Methylanilino-buten-(1), $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

10 g Methylanilin, 3 g Pottasche und 3 g Butyraldehyd mischen sich ohne merkbare Reaktion. Durch 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade trat Gelbfärbung auf. Bei der folgenden Destillation siedete die erste Fraktion (Methylanilin) unter 14 mm bis 100°, die zweite bis 110°. Ausbeute an letzterer nur 2 g. Wegen der geringen Siedepunktsdifferenz konnte das Enamin nicht analysenrein erhalten werden. Bei der Hydrierung (in absol. Alkohol bei 45° mit Platinoxid) nahm die Substanz etwa 1 Mol. Wasserstoff auf. Das Methyl-butyl-anilin wurde durch das bei 89° schmelzende Pikrat identifiziert.

Diäthyl-styryl-amin, $(C_2H_5)_2N \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$.

Man kondensiert zunächst frisch destillierten Phenyl-acetaldehyd mit Diäthylamin durch Kaliumcarbonat zu 1.1-Bis-diäthylamino-

2-phenyl-äthan. Bei der Destillation des fast farblosen Öls spaltet sich 1 Mol. Diäthylamin ab, wobei der Rückstand sich gelb färbt. Das Enamin siedet als gelbes Öl zwischen 147—150°/16 mm.

0.1825 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{12}H_{17}N$ (175.1). Ber. N 8.00. Gef. N 8.01.

N-Styryl-piperidin, $C_6H_5.CH:CH.NC_5H_{10}$.

Das aus 10 g Phenyl-acetaldehyd und 14 g Piperidin erhaltene 1.1-Bis-piperidino-2-phenyl-äthan stellt ein hellgelbes, sehr viscoses Öl dar, das bei der Destillation unter 110 mm 1 Mol. Piperidin abspaltet. Das Enamin siedet bei 174—175°/15 mm und bildet ein gelbes, leichtbewegliches Öl, das nach einigem Stehen erstarrt. Aus Äther erhält man fast farblose Nadeln vom Schmp. 29—30°.

0.1876 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{13}H_{17}N$ (187.1). Ber. N 7.49. Gef. N 7.66.

Die Hydrierung in absol. Alkohol mit Platinoxid ergibt β -Piperidino-äthyl-benzol in fast theoretischer Ausbeute. Es bildet ein farbloses Öl vom Sdp.₁₄ 138—139°.

Methyl-benzyl-styryl-amin, $(CH_3)(C_6H_5.CH_2)N.CH:CH.C_6H_5$.

Das aus 5 g Phenyl-acetaldehyd und 10 g Methyl-benzylamin erhaltene 1.1-Bis-(methyl-benzylamino)-2-phenyl-äthan stellt ein viscoses, hellgelbes Öl dar, das bei der Destillation 1 Mol. Methyl-benzylamin abspaltet. Bei der Hochvakuumdestillation siedet das Enamin bei 171—173°/0.7 mm als zähes, gelbes Öl. Bei der Hydrierung mit Platinoxid in Alkohol wird bei 45° 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen, wobei die stark gelbe Lösung sich entfärbt. Das β -(Methyl-benzylamino)-äthyl-benzol stellt ein leichtbewegliches Öl dar, das bei 135—136°/0.6 mm siedet. Das Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol in dünnen Blättchen vom Schmp. 182°.

3.484 mg Sbst.: 7.130 mg CO_2 , 1.975 mg H_2O .

$C_{17}H_{22}NJ$ (367.1). Ber. C 55.57, H 6.04. Gef. C 55.81, H 6.34.

Wurde die katalytische Hydrierung des Methyl-benzyl-styryl-amins mit Palladium-Tierkohle in alkohol. Lösung durchgeführt, so nahm zwar die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme nach Absättigung der Doppelbindung sehr stark ab, doch wurde im Laufe von 20 Stdn. noch ein zweites Mol. Wasserstoff aufgenommen. Das blaugrün fluoreszierende, mit Salzsäure neutralisierte Filtrat hinterließ beim Eindampfen das Hydrochlorid des Methyl-(β -phenyl-äthyl)-amins, welches aus viel Essigester in Blättchen vom Sdp. 157—158° erhalten wurde.

Dibenzyl-styryl-amin, $(C_6H_5.CH_2)_2N.CH:CH.C_6H_5$.

5 g Phenyl-acetaldehyd wurden mit 16.5 g Dibenzylamin kondensiert, wobei die Masse noch vor Zugabe des gesamten Aldehyds zu einer schwach gelbgefärbten Krystallmasse erstarrte. Nach 4 Tagen wurde aus absol. Äther und absol. Alkohol umkrystallisiert, wobei lange, fast farblose

Nadeln vom Schmp. 120° erhalten wurden. Diese sind nicht die Bis-dibenzylamino-Verbindung, sondern bereits das Enamin.

3.434 mg Sbst.: 11.11 mg CO₂, 2.180 mg H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 5.0 ccm N (20°, 753 mm).

C₂₂H₂₁N (299.2). Ber. C 88.23, H 7.07, N 4.68.

Gef. „ 88.23, „ 7.14, „ 4.78.

Die Hydrierung wurde in alkohol. Suspension mit Platinoxid durchgeführt. Nach der Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff, die sehr rasch erfolgte, wurde aufgearbeitet. Das Enamin war völlig in Lösung gegangen und die vorher stark gelbe Lösung fast farblos geworden. Das β-Dibenzylamino-äthylbenzol wurde nur als Öl erhalten, sein bromwasserstoffsäures Salz krystallisierte aus viel Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 213°.

69.0 mg Sbst.: 1.798 ccm 0.1-n. AgNO₃.

C₂₂H₂₄NBr (382.1). Ber. Br 20.91. Gef. Br 20.8.

Wurde die Hydrierung des Enamins mit Palladium-Tierkohle bei 45° in Alkohol durchgeführt, so wurden drei Mol. Wasserstoff aufgenommen unter Bildung von Toluol und β-Phenyl-äthylamin.

1-Phenyl-2-piperidino-propen-(1), (C₅H₁₀N).C(CH₃):CH.C₆H₅.

11.5 g Methyl-benzyl-ke-ton und 15 g Piperidin werden mit 15 g Calciumoxyd 50 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit Hilfe von Äther abgetrennte schwach gefärbte Öl spaltet bei der Vakuumdestillation Piperidin ab, während das Enamin bei 157—161°/13 mm siedet. Es stellt ein leichtbewegliches, gelbes Öl dar. Ausbeute gut.

0.1131 g Sbst.: 6.7 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₄H₁₉N (201.1). Ber. N 6.97. Gef. N 6.8.

Die Hydrierung mit Platinoxid (bei 45° in Alkohol) führt rasch zu 1-Phenyl-2-piperidino-propan; Sdp.₁₄ 143—145°. Das Hydrobromid krystallisiert aus wenig Alkohol in derben Prismen vom Schmp. 208°. Das Jodmethylat wird aus Methanol in dicken Prismen vom Schmp. 181° erhalten.

Piperidino-cyclohexen-(1).

25 g Piperidin und 15 g Cyclohexanon werden mit 30 g Calciumoxyd 50 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Man verdünnt mit Äther, filtriert und destilliert im Vakuum. Das fast farblose Öl spaltet dabei unter 100 mm Piperidin ab. Das zurückbleibende Enamin siedet bei 116—118°/16 mm als bewegliches Öl von charakteristischem, unangenehmem Geruch. Ausbeute 60% d. Th.

5.106 mg Sbst.: 14.945 mg CO₂, 5.225 mg H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 13.4 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₁H₁₉N (165.1). Ber. C 79.95, H 11.60, N 8.48.

Gef. „ 79.85, „ 11.45, „ 8.59.

Bei der Hydrierung mit Platinoxid (in Cyclohexan oder absol. Alkohol) entsteht glatt Cyclohexyl-piperidin vom Sdp.₁₆ 106—107°. Das Jodmethylat krystallisiert aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 253°.

Hofmannscher Abbau des Jodmethylenes (Cyclohexyl-methyl-pentenyl-(1)-amin; Cyclohexyl-methyl-amylen-amin): Das Jodmethylat vom Schmp. 253° wurde in wäbr. Lösung mit Silberoxyd entjodet und die quartäre Base erhitzt. Bei etwa 200° Badtemperatur ging stürmische Zersetzung vor sich. Die ungesättigte, tertiäre Base destillierte bei 108—110°/14 mm. Ausbeute 80% d. Th. Bei der Hydrierung in alkohol. Lösung mit Platinoxid nahm die Substanz 1 Mol. Wasserstoff auf. Das Cyclohexyl-methyl-amylen-amin ging bei 113—114°/14 mm als farbloses, leichtbewegliches Öl über.

3.885 mg Sbst.: 11.220 mg CO₂, 4.675 mg H₂O.

C₁₂H₂₅N (183.2). Ber. C 78.60, H 13.75. Gef. C 78.76, H 13.46.

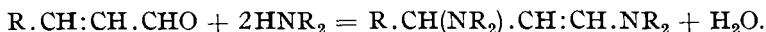
Den HHrn. Dr. Reichert und Dr. Borkowsky danken wir für ihre Mitwirkung.

388. C. Mannich, K. Handke und K. Roth: Über die Bildung von Enaminen und Allen-aminen aus α , β -ungesättigten Aldehyden und sekundären Basen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. August 1936.)

Es liegen bisher nur wenige Untersuchungen über die Einwirkung sekundärer aliphatischer Amine auf α , β -ungesättigte Aldehyde vor. Bei der Anwendung in molekularem Verhältnis hat man harzartige Massen erhalten¹⁾. Nimmt man wenig Amin, so entstehen stickstofffreie Körper, z. B. Polyene²⁾ oder Harze³⁾, und der Base fällt nur die Rolle eines Kondensationsmittels zu. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß aus α , β -ungesättigten Aldehyden und sekundären aliphatischen Aminen wohldefinierte Körper in guter Ausbeute gewonnen werden können. Sie gehören einer kaum bekannten Klasse von Verbindungen⁴⁾ an. Bei ihrer Darstellung — zur Untersuchung wurden von Aldehyden Acrolein, Crotonaldehyd, Zimtaldehyd und Citral herangezogen, von Basen Dimethylamin und Piperidin — sind zwei Punkte zu beachten. Einmal muß alles Wasser durch Zusatz von viel Kaliumcarbonat abgefangen werden. Zweitens ist die Einhaltung bestimmter Temperaturen erforderlich. Unter —10° kommt die Reaktion nicht in Gang und über 20° sinken die Ausbeuten durch Entstehung harzartiger Produkte. Bei der Bildung dieser Verbindungen reagiert — Citral macht wohl nur scheinbar eine Ausnahme — ein Molekül Aldehyd mit zwei Molekülen sekundärem Amin unter Wasseraustritt. Am nächsten liegt der Gedanke, daß die Reaktion nach dem Schema $R \cdot CH:CH \cdot COH + 2HNR_2 = R \cdot CH:CH \cdot CH(NR_2)_2 + H_2O$ verläuft. Das Studium der Reaktionsprodukte ergibt jedoch, daß es sich um ungesättigte 1.3-Diamine handelt und daß die Reaktion folgendermaßen zu formulieren ist:



¹⁾ Franz. Pat. Nr. 528493.

²⁾ Ztschr. Biochem. **249**, 203 [1932].

³⁾ Ann. Chim. [9] **15**, 160 [1921]; Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 324159, 349188; Engl. Pat. Nr. 180978.

⁴⁾ Zwei verwandte Substanzen sind aus Acetaldehyd u. Anilin erhalten worden (Ecksteinsche u. Eibnersche Base): A. **318**, 69 [1901].