

Hofmannscher Abbau des Jodmethylenes (Cyclohexyl-methyl-pentenyl-(1)-amin; Cyclohexyl-methyl-amylen-amin): Das Jodmethylat vom Schmp. 253° wurde in wäßr. 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 CO<sub>2</sub>, 4.675 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N (183.2). Ber. C 78.60, H 13.75. Gef. C 78.76, H 13.46.

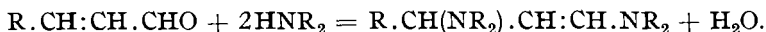
Den HHrn. Dr. Reichert und Dr. Borkowsky danken wir für ihre Mitwirkung.

### 388. C. Mannich, K. Handke und K. Roth: Über die Bildung von Enaminen und Allen-aminen aus $\alpha$ , $\beta$ -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  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Aldehyde vor. Bei der Anwendung in molekularem Verhältnis hat man harzartige Massen erhalten<sup>1)</sup>. Nimmt man wenig Amin, so entstehen stickstofffreie Körper, z. B. Polyene<sup>2)</sup> oder Harze<sup>3)</sup>, und der Base fällt nur die Rolle eines Kondensationsmittels zu. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß aus  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Aldehyden und sekundären aliphatischen Aminen wohldefinierte Körper in guter Ausbeute gewonnen werden können. Sie gehören einer kaum bekannten Klasse von Verbindungen<sup>4)</sup> 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:



<sup>1)</sup> Franz. Pat. Nr. 528493.

<sup>2)</sup> Ztschr. Biochem. **249**, 203 [1932].

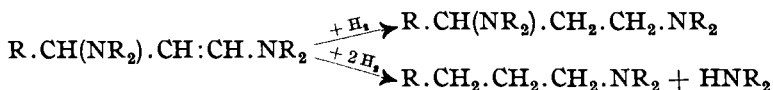
<sup>3)</sup> Ann. Chim. [9] **15**, 160 [1921]; Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 324159, 349188; Engl. Pat. Nr. 180978.

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

Es dürfte zuerst Addition eines Moleküls Amin an den ungesättigten Aldehyd in 1.4-Stellung erfolgen und das entstandene Amino-enol  $R \cdot CH(NR_2) \cdot CH : CH \cdot OH$  sich dann mit einem zweiten Molekül Amin unter Wasseraustritt zu einem Enamin umsetzen.

Die neuen, fast durchweg öligen Verbindungen sind recht empfindlich. An der Luft werden sie schnell dunkel, beim Erhitzen zersetzen sie sich, so daß manche selbst im Vakuum nicht destilliert werden können. Ferner sind sie leicht hydrolysierbar; werden sie mit Wasser geschüttelt, so tritt der Geruch des bei ihrer Darstellung verwendeten Aldehyds auf. Dasselbe ist beim Lösen in Säuren der Fall. Man kann aus der sauren Lösung das Amin quantitativ wiedererhalten und, wenn die Hydrolyse in Gegenwart von Methon ausgeführt wurde, auch den Aldehyd als Dimethon-Verbindung gewinnen. Es scheint, als ob die beiden basischen Gruppen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander abgespalten werden und zwar zuerst die der doppelten Bindung benachbarte. Reduziert man die Substanzen Ib und IIb vorsichtig mit Natriumamalgam in saurer Lösung, so erhält man in beträchtlicher Menge 3-Piperidino-propanol(IV) bzw. 3-Piperidino-butanol-(1).

Die Anheftung der basischen Gruppen in 1.3-Stellung folgt für die aus Acrolein und Crotonaldehyd erhaltenen Substanzen (I und II) aus dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung. Beim Arbeiten in Cyclohexan-Lösung entstehen in guter Ausbeute (70—93%) am Stickstoff alkylierte, gesättigte 1.3-Diamine. In geringem Maße erfolgt auch Abspaltung des am C-Atom 3 stehenden Stickstoffs:



Verwendet man als Lösungsmittel absol. Alkohol, so erhält man weit mehr Monamin als in Cyclohexan.

Die aus Zimtaldehyd und Piperidin entstehende Substanz (III) liefert bei der Hydrierung nur das Monamin VIII. Das hängt wohl damit zusammen, daß die Verbindung III ein Benzylamin-Derivat ist; in letzteren wird aber die basische Gruppe bei der Hydrierung leicht durch Wasserstoff ersetzt<sup>5)</sup>.

Ia u. b.  $R_2N \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot NR_2$     IIa u. b.  $CH_3 \cdot CH(NR_2)CH : CH \cdot NR_2$

$NR_2$  in Ia u. IIa =  $-N(CH_3)_2$ ; in Ib u. IIb =  $-NC_5H_{10}$ .

III.  $C_6H_5 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CH : CH \cdot N \cdot C_5H_{10}$     IV.  $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$

V.  $CH_2 : C : CH \cdot NC_5H_{10}$

VI.  $CH_3 \cdot CH : C : CH \cdot NC_5H_{10}$

VII.  $C_6H_5 \cdot CH : C : CH \cdot NC_5H_{10}$

VIII.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$

Über die Lage der Doppelbindung kann bei den aus Acrolein gewonnenen Substanzen (I) kein Zweifel sein. Aber auch bei den aus Crotonaldehyd und Zimtaldehyd gewonnenen muß sie zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom angenommen werden. Befände sie sich zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3, so wäre zwar die hydrolytische Abspaltung des an 3 sitzenden Stickstoffs erklärbar, nicht aber die Entstehung von Crotonaldehyd bzw. Zimtaldehyd.

Wie schon erwähnt, sind die ungesättigten Diamine empfindlich gegen höhere Temperaturen. Das Bis-dimethylamino-propen (Ia) und das Bis-

<sup>5)</sup> s. z. B. Arch. Pharmaz. 268, 93 [1930].

dimethylamino-buten (IIa) können zwar wegen ihrer niedrigen Siedepunkte im Vakuum destilliert werden. Aber bei höheren Temperaturen erfolgt Zersetzung, indem sich ein Mol. Dimethylamin bzw. Piperidin abgespalten und ein zweifach ungesättigtes Monamin hinterbleibt. Im Falle der Base Ib sollte dabei Piperidino-allen (V) entstehen, das aber nur in polymerisiertem, nicht destillierbarem Zustand erhalten wird. Hingegen liefert die Base IIb in befriedigender Ausbeute eine luftempfindliche, im Vakuum destillierbare Base, die 1-Piperidino-3-methyl-allen (VI) ist; durch vorsichtige Hydrolyse mit Säure (bei Gegenwart von Methon) liefert sie Crotonaldehyd, was nicht der Fall sein sollte, wenn die Base die isomere Struktur  $\text{CH}_2\text{:CH.CH:CH.NC}_5\text{H}_{10}$  besäße. Bei der Hydrierung entsteht 1-Piperidino-butan.

Besonders leicht erfolgt der Zerfall in eine Base von Allen-Natur, bei der aus Zimtaldehyd und Piperidin erhaltenen Base III. Diese krystallisierte Substanz gibt mit Pikrinsäure neben Piperidin-pikrat das Pikrat der 2-fach ungesättigten Base VII. Ebenso liefert III mit Methyljodid das gelbe jodwasserstoffsäure Salz von VII, daneben entsteht Dimethyl-piperidinium-jodid:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH(NC}_5\text{H}_{10}\text{).CH:CH.NC}_5\text{H}_{10} + 2\text{CH}_3\text{J} = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:C:CH.NC}_5\text{H}_{10}\text{.HJ} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N(CH}_3\text{)}_2\text{J}$ . Diese Umsetzungen müssen bei Abwesenheit von Wasser durchgeführt werden, da die Salze des Phenyl-piperidino-allens (VII) leicht hydrolytisch unter Bildung von Zimtaldehyd zerfallen. Aus dem Grunde konnte die freie Base (VII) nicht erhalten werden. In Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur liefert das jodwasserstoffsäure Salz von VII bei der Hydrierung in absol. Alkohol jodwasserstoffsäures 1-Phenyl-3-piperidino-propan (VIII).

Schließlich wurde als höherer ungesättigter Aldehyd das Citral IX mit Dimethylamin umgesetzt. Hier erhält man kein Diamin, das wohl zu unbeständig ist, sondern sofort ein dreifach ungesättigtes Monamin (X), welches das System des Allens enthält. Die Substanz spaltet wieder die stickstoffhaltige Gruppe sehr leicht hydrolytisch ab unter Bildung eines Gemisches von viel Citral a und wenig Citral b. Die Notwendigkeit, cyclische Konstitutionsformeln bei der Deutung von X in Betracht zu ziehen (Citral neigt bekanntlich zur Cyclisierung), kommt dadurch in Fortfall, daß sich die Base in 3 Stufen unter Aufnahme von drei Molekülen  $\text{H}_2$  in eine gesättigte Base überführen läßt. Steht somit der aliphatische Charakter der diskutierten Verbindung sicher, so legt ihr Siedepunkt, der  $27^\circ$  bzw.  $30^\circ$  höher ist als der der tetrahydrierten (XII) bzw. hexahydrierten Base (XIII), die Annahme der Allenformel (X) nahe. Die katalytische Hydrierung verläuft — wie erwähnt — in 3 Stufen. Die ersten 1.25 Mol. werden rasch aufgenommen. Nachher verlangsamt sich infolge von Verschmieren des Katalysators durch Harzprodukte die Hydrierung so stark, daß man zweckmäßig unterbricht. Entsprechend der Wasserstoffaufnahme enthält das hydrierte Produkt mehrere Substanzen, darunter hauptsächlich eine dihydrierte Base. In ihr muß die Doppelbindung am C-Atom 1 verschwunden sein, denn durch Säuren tritt keine Hydrolyse ein. Die Base entspricht somit der Formel XI. Bei weiterer Hydrierung wird die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 abgesättigt, denn von der Doppelbindung 6.7 ist bekannt, daß sie der Hydrierung kräftigen Widerstand leistet<sup>6)</sup>. Demgemäß kommt

<sup>6)</sup> Enklaar, B. 41, 2084 [1908]; Skita, B. 42, 1639 [1909]; Ipatiew, B. 45, 3218 [1912]; R. Adams u. B. S. Garvey, Journ. chem. Soc. London 48, 477 ff. [1926].

der tetrahydrierten Base die Formel XII zu. Sehr langsam nimmt sie noch 1 Mol. Wasserstoff auf und geht in das bekannte 1-Dimethylamino-3.7-dimethyl-octan (XIII) über.

- IX.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{COH}.$
- X.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}:\text{CH}.\text{N}(\text{CH}_3)_2.$
- XI.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2.$
- XII.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2.$
- XIII.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2.$
- XIV.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}:\text{CH}_2.$
- XV.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}:\text{CH}_2.$
- XVI.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(:\text{CH}_2).\text{CH}:\text{CH}_2.$
- XVII.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2.$
- XVIII.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2.$

Das Jodmethylat der Base XI hätte beim Abbau nach Hofmann ein Terpen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  von der Formel XIV, ein Allen-Derivat, liefern sollen. Der erhaltene Kohlenwasserstoff gibt jedoch bei der Oxydation u. a. Malonsäure und reagiert in Benzol-Lösung mit Maleinsäure-anhydrid. Es dürfte somit Verschiebung einer Doppelbindung eingetreten sein, was in alkalischem Medium ja nicht selten ist. Der Kohlenwasserstoff sollte dann Ocimen (XV) oder Myrcen (XVI) sein. Der Siedepunkt spricht für Myrcen; vielleicht liegt ein Gemisch von beiden vor.

Schließlich sei erwähnt, daß die ungesättigten Basen XI und XII unter dem Einfluß von Säuren sehr leicht Wasser anlagern unter Entstehung der Alkoholbasen XVII bzw. XVIII; es ist dies ein Analogon zu dem leichten Übergang von Isobutylene und Trimethyl-äthylen in tertiäre Alkohole.

### Beschreibung der Versuche <sup>7)</sup>.

#### 1.3-Bis-dimethylamino-propen (Ia).

Man tropft eine Mischung von 14 g frisch destilliertem Acrolein und 30 ccm Äther in  $1\frac{1}{2}$  Stdn. in ein kräftig turbiniertes Gemisch von 60 g 45-proz. wäßr. Dimethylamin-Lösung und 180 ccm Äther. In der gleichen Zeit trägt man 60 g Kaliumcarbonat in kleinen Portionen ein. Die Temperatur wird auf  $-5^\circ$  bis  $0^\circ$  gehalten. Nach Zusatz des Acroleins rührt man noch  $\frac{1}{4}$  Stde., trennt die Ätherschicht von der wäßr. Flüssigkeit und äthert diese noch einige Male nach. Die vereinigten ätherischen Lösungen läßt man mit 20 g Kaliumcarbonat mehrere Stdn. im Eisschrank stehen, filtriert und destilliert aus einem Vigreux-Kolben im Vakuum. Die Hauptmenge geht bei  $52-54^\circ/13$  mm über. Ausbeute etwa 19 g (60% d. Th.). Die Substanz ist ein farbloses Öl von eigenartigem basischen Geruch. Schon nach wenigen Min. wird sie gelb und färbt sich bald dunkel. Beim Lösen in Säuren, auch in Wasser, zersetzt sie sich unter starker Erwärmung, Auftreten des Geruches nach Acrolein und Braunfärbung.

0.1249 g Sbst.: 0.2988 g  $\text{CO}_2$ , 0.1373 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1247 g Sbst.: 23.0 ccm  $\text{N}_2$  ( $20^\circ$ , 762 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Ber. C 65.55, H 12.58, N 21.87.

Gef. „ 65.4, „ 12.3, „ 21.5.

<sup>7)</sup> Ausführlicher in den Dissertatt. von Kurt Handke u. Karl Roth, Berlin 1933.

Katalytische Reduktion: 0.05 g Platinoxid werden in 5 ccm Cyclohexan mit Wasserstoff reduziert. Dazu gibt man die Lösung von 12.8 g 1.3-Bis-dimethylamino-propan in 25 ccm Cyclohexan und schüttelt mit Wasserstoff, von dem 2.4 l aufgenommen werden. Der filtrierten Lösung entzieht Salzsäure 9–10 g 1.3-Bis-dimethylamino-propan<sup>8)</sup> vom Sdp. 143–145°. Das Pikrat (Säulen aus 60-proz. Alkohol) schmilzt bei 207°. Das Platin-Doppelsalz (derbe Prismen aus 50-proz. Alkohol) schmilzt bei 247°.

### 1.3-Bis-piperidino-propan (Ib).

11.2 g Acrolein ( $\frac{1}{5}$  Mol) werden mit 15 ccm Äther verdünnt und unter Rühren in eine Mischung von 37 g Piperidin ( $\frac{2}{5}$  Mol), 30 ccm Äther und 10 g fein zerriebenem Kaliumcarbonat langsam eingetropft. Die Temperatur wird auf +5° bis +10° gehalten. Nach einigen Stdn. filtriert man und saugt den Äther im Vakuum ab. Ohne das Vakuum zu unterbrechen, bringt man den Destillierkolben tief in ein auf 170–180° angeheiztes Ölbad. Nach geringem Vorlauf destilliert die Verbindung bei 150–152°/12 mm über. Um die Zersetzung gering zu halten, ist rasches Destillieren nötig. Ausbeute etwa 31 g (75% d. Th.). Die Substanz ist ein dickes Öl von basischem Geruch, das sich beim Aufbewahren dunkel färbt.

0.1874 g Sbst.: 0.5127 g CO<sub>2</sub>, 0.1919 g H<sub>2</sub>O. — 0.1439 g Sbst.: 16.7 ccm N<sub>2</sub> (19.5°, 756 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.92, H 11.62, N 13.46.

Gef. „ 74.6, „ 11.5, „ 13.5.

Wenn man 12 g langsam im Vakuum destilliert, so erhält man 3.7 g Piperidin, 4 g unverändertes Bis-piperidino-propan und 3.9 g Rückstand. Letzterer löst sich in verdünnter Salzsäure, fällt mit Lauge flockig wieder aus und dürfte aus primär gebildetem Piperidino-Allen durch Polymerisation entstanden sein. Der N-Gehalt stimmt etwa auf Piperidino-Allen C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N (Ber. 11.38, gef. 11.7).

Katalytische Hydrierung: Mit Platinoxid in Cyclohexan erhält man mit über 90% Ausbeute 1.3-Bis-piperidino-propan<sup>9)</sup> vom Sdp.<sub>12</sub> 135–137°. Das Platin-Doppelsalz (Blättchen aus 50-proz. Alkohol) zersetzt sich bei 230–232°. Das Pikrat schmilzt bei 217–219° unt. Zers.

Reduktion mit Natriumamalgam: Zu einer unter guter Kühlung bereiteten Lösung von 21 g in 200 ccm 10-proz. Essigsäure gibt man unter kräftigem Rühren rasch 500 g 4-proz. Natriumamalgam und hält dabei durch Zusatz von Essigsäure sauer. Aus der im Vakuum eingegangenen Lösung scheidet 50-proz. Kalilauge ein Basengemisch ab. Man erhält bei der Destillation außer 3.5 g Piperidin und einem bedeutenden Rückstand etwa 6 g 3-Piperidino-propanol-(1) IV<sup>10)</sup> (40% d. Th.), das bei 102–104°/12 mm übergeht. Das Hydrochlorid des Benzoesäure-esters schmilzt bei 186°.

### 1.3-Bis-dimethylamino-buten-(1) (IIa).

Man gibt zu 110 g einer wäßr. 45-proz. Dimethylamin-Lösung 300 ccm Äther, kühlt auf –10° ab, läßt unter Turbinieren eine Lösung von 35 g

<sup>8)</sup> Knorr, B. **39**, 1428 [1906]; Clarke, Journ. chem. Soc. London **103**, 1699 [1913].

<sup>9)</sup> B. **28**, 2219 [1895]; **30**, 1434 [1906].

<sup>10)</sup> B. **40**, 425 [1907]; Journ. chem. Soc. London **101**, 2002 [1912].

Crotonaldehyd in 50 ccm Äther innerhalb von 50 Min. eintropfen und fügt 75 g Kaliumcarbonat in kleinen Portionen zu. Die Temperatur wird zwischen  $-10^{\circ}$  und  $-5^{\circ}$  gehalten. Man turbinert noch 15 Min., trennt die ätherische Lösung ab und äthert die wäßr. Flüssigkeit 8-mal aus. Man trocknet sorgfältig mit Kaliumcarbonat und destilliert. Das Bis-dimethylamino-butan geht bei  $64^{\circ}/17$  mm als eine leicht gelbe Flüssigkeit von eigenartigem Geruch über, die in völlig reinem Zustande längere Zeit haltbar ist. Ausbeute 65% d. Th.

0.1114 g Sbst.: 0.2754 g  $\text{CO}_2$ , 0.1253 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1234 g Sbst.: 20.7 ccm  $\text{N}_2$  ( $17^{\circ}$ , 754 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2$ . Ber. C 67.56, H 12.76, N 19.71.

Gef. „ 67.4, „ 12.6, „ 19.6.

Bei der katalytischen Hydrierung von 14.2 g in 25 ccm Cyclohexan mit 0.05 g Platinoxid bei  $40^{\circ}$  wurden erhalten: 2.5 g 1-Dimethylamino-butan<sup>11)</sup>, 10.5 g 1.3-Bis-dimethylamino-butan<sup>12)</sup> und 0.6 g Dimethylamin.

Thermische Zersetzung: Wenn man aus einem auf  $160^{\circ}$  gehaltenen Bade 50 g unter 250 mm Druck destilliert, so entweicht viel Dimethylamin, dann geht zwischen  $95-105^{\circ}$  ein gelbliches Öl (20 g) über, 16 g bleiben als Rückstand. Das Destillat ist nach der N-Bestimmung und dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung eine Mischung von 70% 1-Dimethylamino-3-methyl-allyl- und 30% Ausgangsmaterial. (Für 1-Dimethylamino-3-methyl-allyl- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$  ber. N 14.4, gef. 15.9.) Bei der Hydrierung in Cyclohexan erhält man 22% 1.3-Bis-dimethylamino-butan, aber 60% 1-Dimethylamino-butan.

### 1.3-Bis-piperidino-butan-(2) (IIb).

Das aus 2 Mol. Piperidin und 1 Mol. Crotonaldehyd erhaltene Rohprodukt bildet ein dickes, mit Wasser nicht mischbares Öl, das bei  $130^{\circ}$  anfängt, sich zu zersetzen, daher nicht durch Destillation gereinigt werden kann. Die Analyse des Rohproduktes läßt aber erkennen, daß die Substanz sauerstofffrei ist und daß sie 2 Piperidin-Reste enthält (Gef. C 74.7, H 11.7, N 12.3).

Bei der katalytischen Hydrierung von 10 g in 15 ccm Methanol mit Platinoxid entsteht etwas Piperidin, in der Hauptmenge aber (7 g) 1.3-Bis-piperidino-butan<sup>13)</sup> vom Sdp.<sub>18</sub>  $159-160^{\circ}$ . Schmp. des Hydrobromids  $272-275^{\circ}$ .

Reduktion mit Natriumamalgam: 10 g 1.3-Bis-piperidino-butan läßt man vorsichtig zu 15 g 25-proz. Salzsäure, die sich in einer Kältemischung befinden, zutropfen. Nach Zusatz von 15 ccm Wasser wird mit 5 g Natrium in Form von 4-proz. Amalgam bei dauernd salzsaurer Reaktion reduziert. Bei der Aufarbeitung erhält man 3.8 g Piperidin, 3 g Harz und 2.8 g einer zwischen  $100$  und  $130^{\circ}$  im Vakuum übergehenden Fraktion, die zum größten Teil aus 3-Piperidino-butanol-(1)<sup>14)</sup> besteht. Die Identifizierung geschah durch das salzsaure Salz der Nitrobenzoyl-Verbindung, Schmp.  $176^{\circ}$ .

<sup>11)</sup> A. 382, 17 [1911].

<sup>13)</sup> B. 68, 276 [1935].

<sup>12)</sup> B. 39, 1428 [1906].

<sup>14)</sup> Arch. Pharmaz. 1926, 180.

## 1-Piperidino-3-methyl-allen (VI).

22.5 g rohes 1.3-Bis-piperidino-buten-(2) werden bei 130—140° Badtemperatur der Vakuumdestillation unterworfen. Nach einem Vorlauf von 2.5 g Piperidin gehen zwischen 95 und 105°/16 mm 17 g über. Die Fraktion teilt sich bei erneuter Destillation in 5.3 g Piperidin, 3.5 g Harz und 8.3 g eines schwach gelb gefärbten, unter 15 mm bei 98° siedenden Öles auf, das eigentümlich fenchelartig riecht, von Wasser nicht, von Säuren leicht gelöst wird. Die Base ist sehr empfindlich; sie färbt sich an der Luft sofort und wird dickflüssiger. Bei wiederholter Rektifikation erhält man stets einen geringen Vorlauf von Piperidin und etwa 15% Harz.

0.1916, 0.1356 g Sbst.: 0.5490, 0.3945 g CO<sub>2</sub>, 0.1885, 0.1354 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 767 mm); 0.1686 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N. Ber. C 78.76, H 11.02, N 10.22.

Gef. „ 78.2, 79.3, „ 11.0, 11.2, „ 10.5, 10.5.

Goldsalz: Zu der eisgekühlten Lösung von 1.5 g Base in 4 g 25-proz. Salzsäure tropft man bei 0° 15-proz. Goldchlorid-Lösung. Die Fällung wird beim Reiben in der Kälte fest und bildet (aus 15-proz. Salzsäure) große gelbe Prismen. Schmp. 91°.

4.702 mg Sbst.: 3.935 mg CO<sub>2</sub>, 1.450 mg H<sub>2</sub>O. — 12.485 mg Sbst.: 5.185 mg Au.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NCl<sub>4</sub>Au. Ber. C 22.64, H 3.38, Au 41.33.

Gef. „ 22.8, „ 3.4, „ 41.5.

Katalytische Hydrierung: 10 g frisch destillierte Base werden ohne Lösungsmittel bei 30° mit Platinoxid hydriert. Je nach dem Reinheitsgrad werden 1½—2 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt liefert bei der Destillation etwas Piperidin und gegen 70% 1-Piperidino-butan vom Sdp. 172°; Schmp. des Pikrates 131°.

## 1.3-Bis-piperidino-1-phenyl-propen-(2).

66 g Zimtaldehyd werden mit der gleichen Menge Äther verdünnt und unter kräftigem Rühren zu einem mit Eis gekühlten Gemisch von 90 g Piperidin, 90 g Äther und 25 g fein zerriebenem Kaliumcarbonat in 60 Min. zugetropft. Man läßt 6 Stdn. stehen, filtriert und saugt den Äther im Vakuum ab. Die zurückbleibende dicke Flüssigkeit wird mit einem Drittel ihres Volumens Petroläther verrührt und in den Eisschrank gestellt. Nach einigen Tagen erfolgt Krystallisation. Ausbeute etwa 80% d. Th. Die Substanz bildet farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln von schwach basischem Geruch, die bei 55—56° sintern und bei 58° klar schmelzen. Sie löst sich in etwa 0.4 Teilen Petroläther, noch leichter in Äther und Alkohol. Bei längerer Aufbewahrung zersetzt sie sich. Wird sie mit Wasser oder verdünnten Säuren geschüttelt, so tritt der Geruch des Zimtaldehyds auf.

0.1300 g Sbst.: 0.3837 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O. — 0.1506 g Sbst.: 12.8 ccm N<sub>2</sub> (24°, 758 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.22, H 9.92, N 9.86.

Gef. „ 80.5, „ 9.9, „ 9.7.

Katalytische Hydrierung: Man reduziert 0.2 g Platinoxid in einem Gemisch von 5 ccm absol. Alkohol und 15 ccm Cyclohexan und gibt hierzu eine Lösung von 20 g der Substanz in 200 ccm Cyclohexan. Bei der Hydrierung werden in 8 Stdn. 2200 ccm Wasserstoff aufgenommen (1.3 Mol). Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, wobei das entstandene Piperidin mit übergeht. Der Rückstand ist ein dickes, hellgelbes Öl, das im Hoch-

vakuum destilliert wird. Man erhält 2 Fraktionen. Die erste (4 g) geht unter 2.5 mm Druck bei 127—130° über, die zweite (5 g) zwischen 220° und 240°. Im Kolben bleiben 3 g eines schwarzen Rückstandes. Fraktion I ist 1-Phenyl-3-piperidino-propan (VIII). Fraktion II ist ein gelbes Öl von honigartiger Konsistenz; es ist nicht weiter untersucht worden. Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung werden die gleichen Produkte in ungefähr denselben Mengenverhältnissen erhalten.

### 1-Phenyl-3-piperidino-allen (VII).

Die Base ist in freiem Zustande nicht erhalten worden, sondern nur in Form des Pikrats und des jodwasserstoffsäuren Salzes. Versucht man, aus diesen Verbindungen die Base in Freiheit zu setzen, so tritt Zersetzung unter Abscheidung von Zimtaldehyd ein.

Pikrat: Das Pikrat scheidet sich beim Zusatz einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Äther zu einer alkohol. Lösung von 1.3-Bis-piperidino-1-phenyl-propen-(2) in kleinen Krystallen aus, während Piperidin-pikrat in Lösung bleibt. Aus 96-proz. Alkohol krystallisiert es in Prismen, die bei 164° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Essigester. Bei längerem Liegen an der Luft sowie beim Erwärmen mit Wasser tritt der Geruch des Zimtaldehyds auf.

0.1316 g Sbst.: 0.2690 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O. — 0.1667 g Sbst.: 18.6 ccm N<sub>2</sub> (21°, 759 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 56.05, H 4.71, N 13.09.

Gef. „ 55.8, „ 4.7, „ 12.9.

Jodwasserstoffsäures Salz: 1) Man löst 5.7 g 1.3-Bis-piperidino-1-phenyl-propen-(2) in 10 ccm Petroläther, fügt 50 ccm absol. Äther und 6 g Methyljodid hinzu. Nach 3-tägigem Stehen im Eisschrank haben sich 9 g eines gelben Pulvers abgeschieden. Es wird abgesaugt und mit 50 ccm kaltem Wasser angerieben. Man filtriert und wäscht mit 50 ccm Wasser nach. (In der wäßr. Lösung sind 3 g Dimethyl-piperidiniumjodid enthalten.) Der Filtrerrückstand (2.1 g) ist ein gelbes Pulver, das schwach nach Zimtaldehyd riecht. Es wird bei 45—50° in der 20-fachen Menge absol. Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisieren lange, schmale, goldgelbe Prismen, die bei 206—207° sintern und bei 211—212° unt. Zers. schmelzen. Sie lösen sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und Aceton. Die Lösung in heißem Wasser trübt sich sogleich unter Abscheidung von Zimtaldehyd. Die Lösungen in Chloroform oder Alkohol zersetzen sich ebenfalls nach einiger Zeit.

2) Man löst 4.3 g des Pikrats in 40 ccm Aceton und gibt eine Auflösung von 1.5 g Natriumjodid in 15 ccm Aceton hinzu. Aus dem Gemisch krystallisieren sogleich die gelben Prismen des jodwasserstoffsäuren Salzes. Ausbeute 85% d. Th.

0.1286 g Sbst.: 0.2429 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O. — 0.1682 g Sbst.: 6.15 ccm N<sub>2</sub> (24°, 756 mm). — 0.2116 g Sbst.: 6.50 ccm n<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N, HJ. Ber. C 51.37, H 5.54, N 4.28, J 38.87.

Gef. „ 51.5, „ 5.4, „ 4.2, „ 39.0.

Destilliert man das jodwasserstoffsäure Salz oder das Pikrat mit Wasserdampf, so geht ein Mol. Zimtaldehyd über. Das jodwasserstoffsäure Salz gibt bei der Hydrierung in absol. Alkohol mit Platinoxid unter Aufnahme von 2 Mol. H<sub>2</sub> quantitativ 1-Phenyl-3-piperidino-propan (VIII). Zum Ver-



gleich wurde diese Substanz durch Hydrieren von 1-Phenyl-3-piperidino-propin-(1)<sup>15</sup> hergestellt. Sie bildet ein Öl vom Sdp.<sub>15</sub> 149°. Ihr Hydrochlorid schmilzt bei 184—185°, das Hydrojodid bei 138°, das Jodmethylat bei 134—135°.

0.1301 g Sbst.: 0.3357 g CO<sub>2</sub>, 0.1084 g H<sub>2</sub>O. — 0.1422 g Sbst.: 7.05 ccm N<sub>2</sub> (21°, 759 mm). — 0.1143 g Sbst.: 4.88 ccm  $n_{D,10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N, HCl. Ber. C 70.11, H 9.25, N 5.84, Cl 14.8.

Gef. „ 70.4, „ 9.3, „ 5.8, „ 15.1.

#### 1-Dimethylamino-3.7-dimethyl-octa-trien-(1.2.6) (X).

Eine Mischung von 76 g Citral ( $\frac{1}{2}$  Mol.) und 115 g einer 30-proz. Dimethylamin-Lösung ( $\frac{3}{4}$  Mol.) wird 1 Stde. geschüttelt. Dann salzt man die entstandene Base durch 75 g Kaliumcarbonat unter guter Kühlung aus, nimmt sie in Äther auf, äthert einige Male nach und trocknet mit Kaliumcarbonat. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl gibt bei der Destillation im Vakuum etwa 45 g einer bei 123—124°/12 mm übergehenden Flüssigkeit (50% d. Th.). Der Rückstand destilliert unter Zersetzung oberhalb von 190°. Die Substanz riecht schwach basisch und färbt sich langsam dunkel. Sie löst sich klar in verdünnten Säuren, doch trüben sich die Lösungen infolge Zersetzung. Salze sind nicht zu erhalten.

0.1752, 0.1336 g Sbst.: 0.5141, 0.3929 g CO<sub>2</sub>, 0.1837, 0.1426 g H<sub>2</sub>O. — 0.1253 g Sbst.: 8.1 ccm N<sub>2</sub> (20°, 764.5 mm); 0.1086 g Sbst.: 7.0 ccm N<sub>2</sub> (20°, 775 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 80.36, H 11.83, N 7.81.

Gef. „ 80.0, 80.2, „ 11.7, 11.9, „ 7.6, 7.7.

Hydrolyse: In Anlehnung an die von Tiemann angegebene Methode zur Gewinnung der beiden Semicarbazone des Citrals<sup>16</sup>) tropft man 6 g Base langsam unter Kühlung und kräftigem Umschwenken zu der Mischung von 32 g Eisessig mit einer Lösung von 4 g Semicarbazid-Hydrochlorid in 7 ccm Wasser. Aus der klaren gelben Lösung krystallisieren über Nacht 3.2 g Semicarbazon des Citrals a, aus dem Filtrat lassen sich kleine Mengen des bei 171° schmelzenden b-Citral-semicarbazons gewinnen.

Katalytische Reduktion: 45 g Base werden in der doppelten Menge Cyclohexan gelöst und mit 0.1 g Platinoxid, das zuvor in 15 ccm absol. Alkohol mit Wasserstoff reduziert worden ist, bei 40° hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt rasch; sie kommt nach 5—6 Stdn. fast zum Stillstand und beträgt dann 7.5 l, entsprechend 1.25 Mol. Man unterbricht die Hydrierung, filtriert und destilliert Cyclohexan und Alkohol ab. Der Rückstand wird aus einem Vigreux-Kolben fraktioniert. Man erhält 36 g (80% d. Th.) eines wasserhellen Öls, das bei 103°/16 mm siedet. Der Destillationsrückstand geht erst oberhalb von 200° unt. Zers. über. Das Destillat löst sich zwar klar in verd. Säuren, doch trüben sich die Lösungen allmählich. Es ist wohl ein Gemisch verschiedener Hydrierungsprodukte. Als Hauptbestandteil ist eine dihydrierte Verbindung, das 1-Dimethylamino-3.7-dimethyloctadien-(2.6) (XI) anzusehen; es läßt sich in Form von 2 Derivaten, als ein Wasseranlagerungsprodukt und als Jodmethylat abscheiden.

Jodmethylat: 3.6 g des Basengemisches werden mit 45 ccm Äther und 3 g Jodmethyl versetzt. Es beginnt bald die Abscheidung gallertartiger Massen, die nach einigen Stdn. in feine Schüppchen übergehen. Sie schmelzen

<sup>15</sup>) C. Mannich u. Fu Tsong Chang, B. **66**, 420 [1933].

<sup>16</sup>) B. **31**, 3330 [1898]; **32**, 115 [1899].

nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Essigester-Aceton (3 + 1), dann aus Essigester bei 178—180°. Das Jodmethylat wird bei der Hydrierung mit Platinoxid in absol. Alkohol gespalten, wobei sich jodwasserstoffsäures Trimethylamin abscheidet.

0.1382 g Sbst.: 0.2445 g CO<sub>2</sub>, 0.1010 g H<sub>2</sub>O. — 0.1767 g Sbst.: 6.3 ccm N<sub>2</sub> (18°, 765 mm); 0.1330 g Sbst.: 4.11 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>NJ. Ber. C 48.20, H 8.11, N 4.33, J 39.28.

Gef. „ 48.3, „ 8.2, „ 4.2, „ 39.2.

Wasseranlagerung zu 1-Dimethylamino-3.7-dimethyl-octenol-(7) (XVII): 18 g des bei 103°/16 mm siedenden Hydrierungsproduktes werden in so viel 20-proz. Salzsäure gelöst, daß die Lösung schwach kongo-sauer ist, und 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei wird die Lösung unter Abscheidung von Öltröpfchen trübe. Dabei handelt es sich wohl um die hydrolytische Zersetzung von Basen, welche die Gruppe R.C:CH.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> noch enthalten. Man äthert aus, engt die wäßr. Lösung ein und macht mit 50-proz. Kalilauge alkalisch. Die abgeschiedene Base (14 g) destilliert unter 11 mm bei 125° als ein wasserhelles Öl. Das Hydrochlorid bildet feine Nadeln, die bei 110—111° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester lösen.

0.1168 g Sbst.: 0.2598 g CO<sub>2</sub>, 0.1163 g H<sub>2</sub>O. — 0.1375 g Sbst.: 6.8 ccm N<sub>2</sub> (17°, 764 mm); 0.1546 g Sbst.: 6.52 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>ON, HCl. Ber. C 61.10, H 11.12, N 5.94, Cl 15.05.

Gef. „ 60.7, „ 11.1, „ 5.9, „ 15.00.

Das Jodmethylat bildet ein weißes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 111—112°.

## 2 - Methyl - 6 - methylen - octadien - (2.7) (Myrcen) (XVI), 2.6 - Di - methylocten-(2), 2.6-Dimethyl-octan.

Wenn man 30 g des Jodmethylats von XI mit Silberoxyd in die quartäre Base verwandelt und diese destilliert, so erhält man 8 g eines terpenartig riechenden Kohlenwasserstoffs, der bei 56—58°/15 mm destilliert. Unter gewöhnlichem Druck siedet er bei 165—168°, wobei jedoch ein Teil verharzt. Beim längeren Aufbewahren wird der Kohlenwasserstoff dickflüssig. Es handelt sich wohl um Myrcen; das isomere Ocimen [2.6-Dimethyl-octatrien-(2.5.7)] (XV) siedet 10° höher.

0.1551, 0.2116 g Sbst.: 0.4989, 0.6814 g CO<sub>2</sub>, 0.1649, 0.2284 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.14, H 11.86.

Gef. „ 87.7, 87.8, „ 11.9, 12.1.

Bei der Oxydation mit der 7-fachen Menge Kaliumpermanganat in alkalischer eiskalter Lösung erhält man Aceton, Malonsäure (als Bleisalz abgeschieden), Essigsäure (als Silberacetat nachgewiesen), ferner eine flüchtige Säure, welche die Reaktionen der Ameisensäure gibt. Bei der Hydrierung mit Platinoxid in Alkohol nimmt der Kohlenwasserstoff rasch 2 Mol. H<sub>2</sub> auf, wobei 2.6-Dimethyl-octen-(2) entsteht; Sdp. 162—163°, übereinstimmend mit der Literatur<sup>17)</sup>.

0.1162 g Sbst.: 0.3645 g CO<sub>2</sub>, 0.1475 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.55, H 14.2.

<sup>17)</sup> Wolff, A. 394, 104 [1912].

Der angenehm riechende Kohlenwasserstoff gibt in Chloroform-Lösung leicht ein dickflüssiges Dibromid, das bei 126—127°/15 mm destilliert, dabei aber etwas Bromwasserstoff abspaltet. Das Dimethyl-octen und sein Dibromid lassen sich in wenig Alkohol mit viel Platinoxid (8%) bei 45° langsam zu 2.6-Dimethyl-octan hydrieren. Der gesättigte Kohlenwasserstoff riecht angenehm und siedet bei 157°<sup>18)</sup>.

0.1263, 0.1377 g Sbst.: 0.3892, 0.4260 g CO<sub>2</sub>, 0.1746, 0.1889 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 84.4, H 15.6.

Gef. „ 84.1, 84.4, „ 15.5, 15.4.

### 1-Dimethylamino-3.7-dimethyl-octen-(6) (XII).

Werden 20 g des durch katalytische Reduktion aus 1-Dimethylamino-dimethyl-octatrien (XI) erhaltenen, bei 103°/16 mm siedenden Basengemisches in Cyclohexan-Alkohol (4 + 1) mit 0.1 g Platinoxid bei 45° hydriert, so findet in 10—12 Stdn. die Aufnahme von 2 l Wasserstoff statt, entsprechend 0.75 Mol. H<sub>2</sub>. Bei der Vakuumdestillation erhält man ein Öl von nicht unangenehmem Geruch, das bei 99—100°/16 mm siedet.

0.1525 g Sbst.: 0.4381 g CO<sub>2</sub>, 0.1851 g H<sub>2</sub>O. — 0.1956 g Sbst.: 12.6 ccm N<sub>2</sub> (20°, 751 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N. Ber. C 78.60, H 13.76, N 7.64.

Gef. „ 78.35, „ 13.6, „ 7.4.

Das Hydrochlorid (aus Essigester) bildet feine Nadeln vom Schmp. 167°. Das Jodmethylat (aus Essigester) bildet Schuppen vom Schmp. 220—222°. Beim Abbau des Jodmethylats nach Hofmann erhält man in normaler Reaktion einen Kohlenwasserstoff C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, das 2.6-Dimethyl-octadien-(2.7). Er besitzt kräftigen Terpengeruch und siedet bei 160—161°. Er hat eine Dichte von 0.7580 bei 20° und eine Refraktion  $n_D = 1.4358$ , woraus eine Molekularrefraktion 47.6 folgt. Diese steht mit dem für 2 isolierte Doppelbindungen errechneten Werte in Übereinstimmung. Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem  $\beta$ -Linalolen<sup>19)</sup>, für welches angegeben ist: Sdp. 161—162°;  $d_{20} 0.7601$ ;  $n_D 1.4362$ .

0.1274 g Sbst.: 0.4046 g CO<sub>2</sub>, 0.1504 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 86.6, H 13.2.

Wasseranlagerung: Man löst die Base in einem Überschuß von 30-proz. Schwefelsäure und erwärmt die Lösung 1 Stde. auf dem Wasserbade. Durch Zusatz von Kalilauge erhält man ein dickes, farbloses Öl von nicht unangenehmem Geruch, das bei 128—130°/14 mm siedet. Das Hydrochlorid bildet feine Nadeln vom Schmp. 95°. Das Salz ist hygroscopisch.

0.1389 g Sbst.: 0.3074 g CO<sub>2</sub>, 0.1437 g H<sub>2</sub>O. — 0.1131 g Sbst.: 5.85 ccm N<sub>2</sub> (19°, 756 mm). — 0.2074 g Sbst.: 0.1233 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>ON, HCl. Ber. C 60.58, H 11.87, N 5.89, Cl 14.92.

Gef. „ 60.4, „ 11.6, „ 6.0, „ 14.7.

Das Jodmethylat schmilzt bei 100—101°.

### 1-Dimethylamino-3.7-dimethyl-octan (XIII).

Man hydriert 8 g Dimethylamino-dimethyl-octen (XII) in der doppelten Menge absol. Alkohol mit 0.5 g Platinoxid als Katalysator bei 45°. Es wird in 20 Stdn. 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Die gesättigte

<sup>18)</sup> Willstätter, B. 41, 1478 [1908].

<sup>19)</sup> Longinow, C. 1929 I, 2631.

Base bildet ein farbloses Öl von nicht unangenehmem Geruch und siedet bei 96°/15 mm.

0.1388 g Sbst.: 0.3945 g CO<sub>2</sub>, 0.1808 g H<sub>2</sub>O. — 0.1759 g Sbst.: 11.1 ccm N<sub>2</sub> (20°, 761 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 77.74, H 14.70, N 7.56.

Gef. „ 77.5, „ 14.6, „ 7.4.

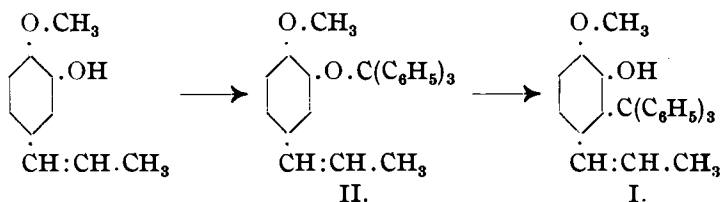
Das Hydrochlorid bildet Nadeln vom Schmp. 186—187°.

Das Jodmethylat krystallisiert aus Essigester in feinen Blättchen vom Schmp. 242°<sup>20)</sup>.

### 389. Eiichi Funakubo und Taneji Hirotani: Über die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Kaiserl. Universität zu Osaka, Japan.]  
(Eingegangen am 5. August 1936.)

Bei der Umsetzung von Isochavibetol mit Triphenylmethylchlorid in Pyridin-Lösung nach dem Helferichschen Verfahren erhält man zwei Hauptprodukte und ein Nebenprodukt (K<sub>1</sub>). Das eine der Hauptprodukte wird aus Methanol, Benzol und Eisessig umkrystallisiert und durch Acetylierung und Verseifung gereinigt. Auf Grund der Analysen hat es die Zusammensetzung C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> und besitzt eine phenolische Hydroxyl-, eine Methoxylgruppe und in der Seitenkette eine Doppelbindung. Diese Substanz liefert ein Acetat, einen Methyläther, ein Benzoat und ein Phenyl-urethan. Nach diesen Ergebnissen ist ihre Struktur als Triphenylmethyl-isochavibetol gesichert; dieses enthält eine Tritylgruppe am Benzolkern, was aus dem Verhalten bei der Alkalischemelze (s. Versuchsteil) hervorgeht. Das andere Hauptprodukt besitzt eine Methoxylgruppe und eine Doppelbindung in der Seitenkette, aber keine phenolische Hydroxylgruppe, da es kein Acetat und keinen Methyläther gibt. Es hat die gleiche Zusammensetzung wie das andere Hauptprodukt und ist Isochavibetol-triphenylmethyläther. Das Ergebnis der 14—42-stdg. Umsetzung bei 140—160° zeigt, daß die Ausbeute an Triphenylmethyl-isochavibetol mit der Erwärmdauer steigt, diejenige an Isochavibetol-trityläther aber sinkt. Die Ausbeute an Trityl-isochavibetol beträgt etwa 30—35% und an Isochavibetol-äther etwa 30—38%. Dieses Ergebnis stimmt überein mit dem Befund von P. Schorigin<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Tritylchlorid auf Kaliumphenolat.



<sup>20)</sup> B. 62, 236 [1929].

<sup>1)</sup> B. 59, 2502 [1926].