

Leichtigkeit zur Eliminierung des Broms, und mit einem ganz analogen Verhalten wird man natürlich bei komplizierter gebauten Alkaloiden der Tetrahydro-isochinolin-Reihe rechnen müssen: nur ist es nicht ausgeschlossen, daß man da zu festen, in reiner Form isolierbaren Umwandlungsprodukten gelangen wird.

### 281. J. v. Braun: Die relative Ringfestigkeit cyclischer Basen bei der Hofmannschen Aufspaltung.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau und dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1916.)

Der Aufspaltung mit Bromcyan setzen stickstoffhaltige Ringe einen verschiedenen Widerstand entgegen: Piperidin wird leichter als Tetrahydro-chinolin in ein offenes gebromtes Cyanamid übergeführt<sup>1)</sup>, noch leichter findet die Aufspaltung des Ringes beim Pyrrolidin statt<sup>2)</sup>, und am allerleichtesten erfolgt sie beim Dihydro-isoindol<sup>3)</sup> und Tetrahydro-isochinolin<sup>4)</sup>, die beide einen cyclisch gebundenen Benzylrest enthalten. Welches von diesen letzteren zwei Ringsystemen dem Bromcyan gegenüber resistenter ist, wird vermutlich nicht festzustellen sein, da sie eben beide zu leicht auseinandergerissen werden. Ebenso ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit ermittelt worden, wie es sich mit der Festigkeit des Dihydro-indol-Ringes dem Bromcyan gegenüber verhält; aus vorläufigen Versuchen, die aber noch einer genauen Wiederholung bedürfen, glaube ich schließen zu können, daß er leichter als der Piperidin-, vielleicht sogar leichter noch als der Pyrrolidin-Ring gesprengt wird. Läßt man einstweilen dieses Ringsystem beiseite, so ergibt sich für die übrigen folgernde Reihenfolge der zunehmenden Festigkeit dem Cyanbromid gegenüber:

Dihydro-isoindol		Pyrrolidin		Piperidin		Tetrahydro-chinolin.
Tetrahydro-isochinolin						

<sup>1)</sup> J. v. Braun, B. 42, 2219 [1909].

<sup>2)</sup> J. v. Braun, B. 44, 1252 [1911].

<sup>3)</sup> J. v. Braun, B. 43, 1354 [1910].

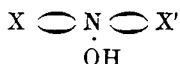
<sup>4)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung in diesem Heft über das Hydrohastinin und Hydrokotarnin.

Die Frage, welchen relativen Widerstand die verschiedenen stickstoffhaltigen Ringe der altbekannten und in zahllosen Fällen angewandten Hofmannschen Methode bieten, ist meines Wissens noch niemals diskutiert worden. Das einzige, was man sicher weiß, ist, daß Doppelringe mit an einen Benzolkern direkt gebundenem Stickstoffatom (hydrierte Chinolin- und Indolringe) in Form ihrer quartären Methylhydroxyde bei höherer Temperatur Methylalkohol abspalten, den Ring aber intakt lassen, während die übrigen in bekannter Weise in offene ungesättigte Basen übergehen, d. h. also, daß man zwischen den vier linksstehenden aufspaltbaren und den zwei rechtsstehenden nicht aufspaltbaren, widerstandsfähigen Systemen:

Pyrrolidin	Dihydro-indol
Piperidin	Tetrahydro-chinolin
Dihydro-isoindol	
Tetrahydro-isochinolin	

zu unterscheiden hat.

Nachdem die relative Festigkeit der Ringbasen dem Bromcyan gegenüber in ihren allgemeinen Zügen festgestellt worden war, bot es für mich das größte Interesse, auch für die Hofmannsche Ringöffnung festzustellen, mit welcher relativen Leichtigkeit sie bei den oben erwähnten Basen verläuft. Ich wählte zu diesem Zweck den, wie ich glaube, einzig in Betracht kommenden Weg, welcher darin besteht, daß man zwei Ringsysteme an einem und demselben 5-wertigen Stickstoffatom verschmelzen läßt, die fünfte Stickstoffvalenz an Hydroxyl bindet und nun feststellt, ob in der unsymmetrischen Verbindung von der allgemeinen Formel



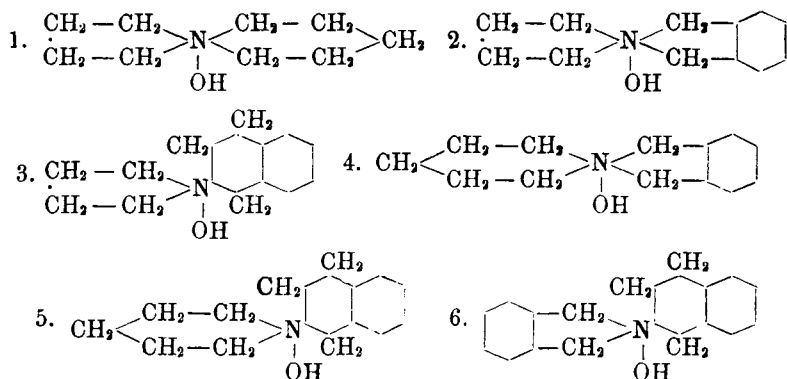
der Ring X oder X' bei höherer Temperatur eine Öffnung erleidet.

Die Synthese derartiger Stickstoff-Spirane ist recht einfach, da wir lediglich auf eine Base  $\text{X} \text{---} \text{NH}$  ein Dibromid (oder Dijodid),  $\text{Br} \cdot \text{X}' \cdot \text{Br}$ , einwirken zu lassen brauchen, wie ich dies z. B. vor kurzem<sup>1)</sup> im einfachsten Fall für das Pyrrolidinium-piperidinium-bromid,  $(\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{N} \text{---} (\text{CH}_2)_5$  gezeigt habe. So war es mir denn mög-

Br

lich, die sechs den vier linksstehenden Basen entsprechenden Kombinationen:

<sup>1)</sup> B. 49, 972 [1916].



zu verwirklichen und daraufhin festzustellen:

1. daß in den Verbindungen 4 und 5 der Piperidin-Ring völlig, in 1 zum größten Teil intakt bleibt;
2. daß in den Verbindungen 2 und 3 der Pyrrolidin-Ring bei höherer Temperatur erhalten bleibt, und
3. daß in 6 der Tetrahydro-isochinolin-Ring aufgespalten, der Dihydro-isindol-Ring unangegriffen bleibt.

Daraus folgt als eindeutiges Resultat, daß die Reihenfolge der Festigkeit der Ringbasen bei der Hofmannschen Aufspaltung die folgende, links mit dem Tetrahydro-isochinolin beginnende, rechts mit dem Dihydro-indol und Tetrahydro-chinolin (die keinen Vergleich zulassen) endende ist:

Tetrahydro- isochinolin	Dihydro- isindol	Pyrrolidin	Piperidin	Dihydro-indol Tetrahydro- chinolin
----------------------------	---------------------	------------	-----------	--


und daß bis auf das Dihydro-indol, das in der Bromcyan-Reihe wahrscheinlich mehr nach links rücken wird, die weitgehendste Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen herrscht. Das Resultat ist deshalb bemerkenswert, weil es sich um zwei chemisch total von einander verschiedene Reaktionen handelt, der Sache also eine tief in der Natur der Ringsysteme wurzelnde Ursache zugrunde liegen muß. Sie ist natürlich nicht mit dem landläufigen Begriff der Spannung zu «erklären» — dann dürfte sich ja der leichter aufspaltbare Pyrrolidin-Ring nicht leichter (wie das zweifellos feststeht) als der Piperidin-Ring bilden —, sondern wird durch das Gesamtspiel der Kräfte in einem geschlossenen Molekül bedingt sein, über welches wir uns ja eigentlich noch gar kein Bild machen können. Vielleicht wird die Untersuchung der Ringsysteme mit seitlichen Abzweigungen, die allerdings

unendlich viel mehr Mühe erfordern wird, uns der Erkenntnis etwas näher bringen.

Die im Folgenden mitgeteilten Tatsachen machen, was hier noch hervorgehoben werden möge, eine Modifikation in der Definition der Hofmannschen Ringaufspaltung nötig: sie wird ganz allgemein dahin definiert, daß aus dem quartären Ammoniumhydroxyd eines cyclischen Amins unter Wasserabspaltung eine ungesättigte tertiäre offene Base resultiert. Eine solche Wasserabspaltung findet aber durchaus nicht allgemein statt; es war mir von vornherein klar, daß sie wohl ausbleiben würde, wenn z. B. im Körper 4 der Dihydro-iso-indol-Ring geöffnet werden würde, denn dann sind für das offene Produkt  $[\text{CH}_2]_5 > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  die Chancen eines sekundären Wasseraustritts sehr gering: das ist hier tatsächlich auch der Fall. Darüber hinaus konnte ich aber feststellen, daß z. B. auch im Produkt 1 die Auflösung des Pyrrolidin-Ringes durchaus nicht zum reinen ungesättigten Amin  $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$  führt, sondern daß in überwiegender Menge die Oxybase  $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{OH}$  gebildet wird. Man wird zweifellos solchen Fällen noch manchmal begegnen und muß daraufhin die Hofmannsche Ringsprengung so definieren, daß sie in einem intramolekularen Zerfall einer cyclischen Ammoniumbase besteht, die zur Bildung eines offenen tertiären Oxyamins oder bei stattfindender sekundärer Wasserabspaltung zur Bildung eines ungesättigten tertiären Amins führen kann<sup>1)</sup>.

#### Tetrahydroisochinolinium-piperidinium-hydroxyd (5).

Von den zwei theoretisch in Betracht kommenden Wegen, die zu einem Tetrahydro-isochinolin- und Piperidin-baltigen Spirankomplex führen — Einwirkung von 1.5-Dihalogenverbindungen auf Tetrahydro-

isochinolin oder von Halogenverbindungen  (I.)

auf Piperidin — ist zurzeit nur der erste gangbar, da Dihalogenverbindungen vom Typus I noch nicht zugänglich sind<sup>2)</sup>. Erwärmt

<sup>1)</sup> Daß offene quartäre Ammoniumhydroxyde beim Zerfall nicht immer (neben tertiären Basen) Olefine, sondern auch Alkohole liefern, und daß die Tendenz zur Bildung solcher Alkohole um so größer ist, je mehr der Alkylrest wächst, habe ich bereits vor mehreren Jahren gezeigt (A. 382, 1 [1911]).

<sup>2)</sup> Ich habe mich seinerzeit bemüht, Tetrahydro-isochinolin mit Chlor- oder Bromphosphor zu solchen Verbindungen abzubauen, konnte aber auch bei vielfacher Variation der Versuchsbedingungen das Ziel nicht erreichen: es findet selbst schon bei gelinder Einwirkung tiefgehende Zersetzung und schließlich Verharzung statt.

man die Suspension von 1 Mol. Tetrahydro-isochinolin in 1 Mol. wäßriger Natronlauge unter Zusatz von 1 Mol.  $\alpha, \epsilon$ -Dijod- oder -Dibrom-pentan, so findet in beiden Fällen eine ziemlich schnelle Umsetzung statt, die zur Bildung von dickköligem Verbindungen führt, von denen das jodhaltige schwer, das bromhaltige leicht in Wasser löslich ist. Man fällt mit konzentrierter Natronlauge, nimmt mit Chloroform auf, fällt mit Äther und erhält die Verbindungen beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther fest in einer rund 90% der Theorie betragenden Ausbeute. Das dem Hydroxyd 5 entsprechende Jodid krystallisiert aus Alkohol in derben Krystallen vom Schmp. 147°.

0.1120 g Sbst.: 0.0463 g J (nach Dennstedt).

$C_{14}H_{20}NJ$ . Ber. J 38.7. Gef. J 38.4.

Das Bromid schmilzt bei 188°. Das dem Chlorid entsprechende Platinsalz stellt einen gelben, auch in heißem Wasser schwer löslichen Niederschlag dar, der bei 246° schmilzt.

0.1436 g Sbst.: 0.2193 g  $CO_2$ , 0.0702 g  $H_2O$ . — 0.1573 g Sbst.: 0.0374 g Pt.

$C_{28}H_{40}N_2Cl_6Pt$ . Ber. C 41.35, H 4.93, Pt 24.0.

Gef. » 41.65, » 5.28, » 23.8.

Die Destillation der Base 5 wird zweckmäßig im Vakuum ausgeführt: bei gewöhnlichem Druck erleidet das Zerfallsprodukt eine Zersetzung, die bei Anwendung des luftverdünnten Raumes auf ein Minimum zurückgedrängt wird. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man eine völlig einheitlich unter 16 mm bei 151–152° siedende Base, die stark ungesättigt ist und die erwartete Zusammensetzung  $C_{14}H_{19}N$  besitzt.

0.1393 g Sbst.: 0.4240 g  $CO_2$ , 0.1262 g  $H_2O$ . — 0.1550 g Sbst.: 9.95 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{14}H_{19}N$ . Ber. C 83.6, H 9.46, N 6.96.

Gef. » 83.2, » 9.66, » 7.13.

Das Chlorhydrat des neuen Amins ist in Wasser und Alkohol spielend leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Schmp. 205°.

0.0939 g Sbst.: 0.0567 g AgCl.

$C_{14}H_{20}NCl$ . Ber. Cl 14.95. Gef. Cl 15.08.

Das Platinsalz stellt eine feste, voluminöse Masse dar, die sich aus Wasser nicht gut umkrystallisieren läßt, das Goldsalz dagegen, das im ersten Augenblick als rotes Öl ausfällt, verwandelt sich schnell in einen Brei von schönen gelben Blättchen, die sich bei 106° grau färben und bei 108° schmelzen.

0.1312 g Sbst.: 0.0478 g Au.

$C_{14}H_{20}NCl_4Au$ . Ber. Au 36.4. Gef. Au 36.2.

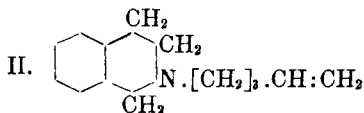
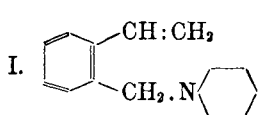
Das in Alkohol leicht lösliche Pikrat zeigt den Schmp. 150°, das Jod-methylat endlich, das sich sehr schnell bildet, ist ebenso wie das Chlor-

hydrat sehr leicht löslich in Alkohol, ebenso wenig hygroskopisch und schmilzt bei 161°.

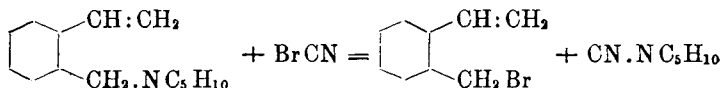
0.1181 g Sbst.: 0.0818 g AgJ.

$C_{15}H_{23}NJ$ . Ber. J 37.04. Gef. J 37.4.

Um zu entscheiden, ob der Base die Formel eines *N*-[*o*-Vinylbenzyl]-piperidins (I.) oder die eines *N*- $\delta$ -Amylenyl-tetrahydroisochinolins (II.) zukommt — eine dritte Möglichkeit war nicht



denkbar —, versuchte ich festzustellen, ob in ihr noch der intakte Piperidinring enthalten ist, oder nicht. Das gelingt überraschend einfach mit Hilfe von Bromcyan. Beim Vermischen in ätherischer Lösung mit Bromcyan findet Erwärmung, Gelbfärbung und geringe Abscheidung eines festen Körpers statt, und wenn man nach mehrstündigem Stehen die klare ätherische Flüssigkeit fraktioniert, so verflüchtigt sie sich unter 23 mm bei 117–125° ohne jeden Rückstand als intensiv nach Benzylbromid riechendes, farbloses Öl, welches die im Sinne der Gleichung:



entstandenen zwei Komponenten in nahezu äquivalenter Menge enthält. Sie lassen sich zwar nicht durch Destillation trennen, wohl aber durch Einwirkung von Trimethylamin. Setzt man etwas überschüssiges alkoholisches Trimethylamin zu, so erfolgt Erwärmung und Abscheidung einer weißen Krystallmasse (A), die nach 12-stündigem Stehen durch Zusatz von Äther vervollständigt wird. Das alkoholisch-ätherische Filtrat hinterläßt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels reines *N*-Cyan-piperidin (Sdp. 105° unter 10 mm), das durch Verseifen zum Piperidin vollends identifiziert wurde. Das abgeschiedene Bromid, welches sich als in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich erwies, schmolz bei 215°, besaß die für das Additionsprodukt von Trimethylamin an *o*-Vinylbenzylbromid zu erwartende Zusammensetzung:

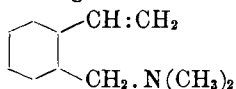
0.1475 g Sbst.: 0.3045 g CO<sub>2</sub>, 0.0980 g H<sub>2</sub>O, 0.0459 g Br.

$C_{12}H_{18}NBr$ . Ber. C 56.27, H 7.03, Br 31.25.

Gef. > 56.30, > 7.35, > 31.10,

und wurde als solches durch das zugehörige Platinsalz identifiziert: dieses erwies sich identisch (Schmp. 235°, Mischprobe) mit dem Salz,

das aus Tetrahydroisochinolin durch erschöpfende aufspaltende Methylierung und Addition von Jodmethyl an das Aufspaltungsprodukt



gewonnen werden kann<sup>1)</sup>.

Tetrahydroisochinolinium-pyrrolidinium-hydroxyd (3).

Das Bromid dieser Base wird, wie die analoge Piperidiniumverbindung des vorigen Abschnitts, glatt aus Tetrahydro-isochinolin und  $\alpha, \delta$ -Dibrom-butan gewonnen. Es zeigt etwas weniger Neigung zum Krystallisieren und wird erst nach 5 maligem Lösen in Alkohol, Fällen mit Äther und mehrtägigem Stehen vollkommen fest. Es schmilzt bei 168°.

0.1787 g Sbst.: 0.1236 g AgBr.

$C_{13}H_{18}NBr$ . Ber. Br 29.85. Gef. Br 29.44.

Der Zerfall des Ammoniumhydroxyds, der zweckmäßig auch im Vakuum bewerkstelligt wird, führt zu einer wasserhellen, unter 21 mm ganz einheitlich bei 147—148° siedenden, ungesättigten Base von der erwarteten Zusammensetzung  $C_{13}H_{17}N$ .

0.1212 g Sbst.: 0.3710 g  $CO_2$ , 0.0993 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{17}N$ . Ber. C 83.36, H 9.15.

Gef. » 83.49, » 9.16.

Ihr Pikrat ist leicht in warmem, schwer in kaltem Alkohol löslich und schmilzt bei 110—111°, das Chlorhydrat ist ölig, das Platinsalz stellt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schöne bei 155° schmelzende Blättchen dar.

0.1510 g Sbst.: 0.0376 g Pt.

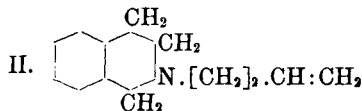
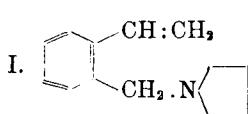
$C_{26}H_{36}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 24.87. Gef. Pt 24.90.

Das Jodmethylat endlich, das sich leicht unter Erwärmung bildet, krystallisiert aus Alkohol in derben farblosen Krystallen vom Schmp. 129°.

0.1618 g Sbst.: 0.1488 g AgJ.

$C_{14}H_{20}NJ$ . Ber. J 38.60. Gef. J 38.30.

Daß die Base den intakten Pyrrolidinring enthält und demnach die Konstitution I und nicht II besitzt, ließ sich ganz wie im vorher-



gehenden Abschnitt zeigen. Die Einwirkung von Bromcyan führt erstens zu einer ätherunlöslichen quartären Verbindung, die in etwas

<sup>1)</sup> Emde, A. 391, 88 [1912].

größerer Menge als beim Piperidinkörper entsteht, sehr hygroskopisch ist, bei 100° schmilzt und der Analyse zufolge durch Addition von *o*-Vinyl-benzylbromid  $C_9H_9Br$  an noch unverbrauchte Base  $C_{13}H_{17}N$  entsteht:

0.1500 g Sbst.: 0.0738 g AgBr.

$C_{22}H_{26}NBr$ . Ber. Br 20.83. Gef. Br 21.01,

und zweitens liefert sie ein ätherlösliches Gemenge von *o*-Vinyl-benzylbromid und *N*-Cyan-pyrrolidin, das unter 21 mm, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend <sup>1)</sup>, bei 115—125° siedet, und in welchem sich die Komponenten mit Hilfe von Trimethylamin wie im vorhergehenden Abschnitt scharf nachweisen ließen.

#### Tetrahydroisochinolinium-dihydroisindolium- hydroxyd (6).

Das Bromid dieser Base wurde durch Zusatz von 1 Mol. *o*-Xylylenbromid in Chloroform zur Chloroformlösung von 2 Mol. Tetrahydro-isochinolin gewonnen, wobei Braunfärbung und Erwärmung eintritt. Nach Zusatz von Alkali wurde die Chloroformschicht abgelassen, mit Äther versetzt und die sich abscheidende feste Masse in Alkohol, von dem sie leicht aufgenommen wird, gelöst und mit Äther gefällt: feines, weißes, nicht hygroskopisches Krystallpulver, das sich bei 200° zu bräunen beginnt und bei 210° schmilzt.

0.1262 g Sbst.: 0.0752 g AgBr.

$C_{17}H_{18}NBr$ . Ber. Br 25.32. Gef. Br 25.39.

Die in der üblichen Weise hergestellte Lösung der Ammoniumbase trübt sich schon beim Konzentrieren auf dem Wasserbade und scheidet allmählich ein Öl ab. Destilliert man, so geht erst Wasser über, dann folgt bei 220—230° (20 mm) ein basisches wasserhelles Destillat (etwa 60% der Theorie), schließlich aber beginnt die Temperatur zu steigen, und der Kolbeninhalt sich dunkel zu färben und zu zersetzen. Wiederholt man die Destillation mit dem reinen Destillat, so gehen auch nur knapp  $\frac{1}{5}$  unzersetzt über (und zwar im wesentlichen bei 217—218° unter 18 mm), der Rest bleibt in zersetzter Form zurück. Man kann daraus schließen, daß mindestens der größte Teil, wenn nicht alles, was bei der Spaltung entsteht, die um 220° im Vakuum siedende Verbindung darstellt, die zum Teil beim Sieden verharzt. Diese Verbindung erstarrt nach dem Abkühlen vollständig, schmilzt bei 41°, besitzt die Zusammensetzung  $C_{17}H_{17}N$ :

<sup>1)</sup> Dieser bromhaltige geringe Rückstand verdankt seine Entstehung aller Wahrscheinlichkeit nach dem Umstand, daß in geringem Umfang durch Bromcyan der Pyrrolidinring in I aufgespalten wird.

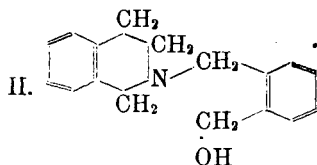
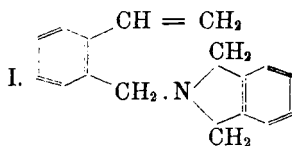


0.1419 g Subst.: 0.4499 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 86.76, H 7.30.

Gef. » 86.50, » 7.74,

und den Charakter einer ungesättigten Base. Aus der Zusammensetzung und diesem ungesättigten Charakter kann man schließen, daß man es mit der durch Aufspaltung des Tetrahydro-isochinolin-Ringes zustande kommenden Verbindung I und nicht etwa mit dem Produkt der Ringöffnung des Dihydro-isindol-Ringes II, das sekundär innerhalb des Moleküls Wasser abgespalten hätte, zu tun hat.



Das Chlorhydrat des *N*-[*o*-Vinyl-benzyl]-dihydroisindols ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 177°, das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in schönen bei 121° schmelzenden Nadeln, das Jodmethylat löst sich ziemlich schwer in Wasser und schmilzt bei 175°.

0.1337 g Subst.: 0.0836 g AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>NJ. Ber. J 33.38. Gef. J 33.79.

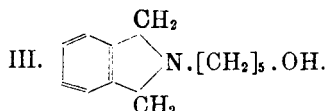
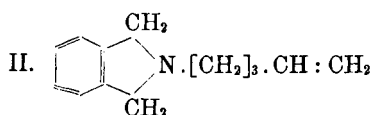
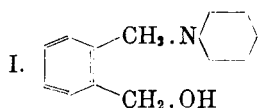
#### Dihydroisindolium-piperidinium-hydroxyd (4).

Das Verhalten dieser Base ist vor mehreren Jahren von Scholtz und Wolfrum<sup>1)</sup> untersucht worden, nachdem früher schon Scholtz aus *o*-Xylylenbromid und Piperidin das ihr entsprechende Bromid dargestellt hatte<sup>2)</sup>. Scholtz und Wolfrum geben (S. 2315) an, daß bei der Destillation des Ammoniumhydroxyds »unter Wasserabspaltung und ziemlich weitgehender Zersetzung zwischen 270° und 290° eine Base übergeht, die nach der Reinigung unter 12 mm bei 140—150° destilliert« und einen für *N*- $\delta$ -Amylenyl-dihydroisindol (II.) stimmenden *N*-Gehalt zeigt; ferner behaupten sie einige Seiten vorher (S. 2307), daß »da die bei der Destillation entstehende Base sehr hoch siedet, sie auch, wenn die Operation unter vermindertem Druck vorgenommen wird, zum größten Teil Zersetzung erleidet«. Daß ein verhältnismäßig so einfach gebautes Produkt wie das Amylenyl-dihydroisindol selbst im Vakuum nicht ohne Zersetzung sieden soll, hielt ich von vornherein für ausgeschlossen, und es schien mir daher höchstwahrscheinlich, daß die von Scholtz und Wolfrum beobachtete Zersetzung von dem Hauptprodukt der intramolekularen Spaltung, dem

<sup>1)</sup> B. 43, 2304 [1910].

<sup>2)</sup> B. 31, 414 [1898].

primär gebildeten Aminoalkohol I. herrühren müsse. Das ist wohl in der Tat der Fall.



. Wird reines, bei 238° schmelzendes *N*-*o*-Xylylen-piperidiniumbromid in das Hydroxyd verwandelt und dessen stark konzentrierte Lösung im Vakuum destilliert, so verflüchtigt sich erst mit wenig Öl vermengtes Wasser, dann destilliert von etwa 190—210° die Hauptmenge ziemlich farblos über, der Rest (etwa 25%) geht unter dauernder Steigerung der Temperatur und Gelb- bis Braunfärbung, noch einen kleinen zersetzten Rückstand hinterlassend, bis gegen 300° über. Das mit Äther aufgenommene, mit Kaliumcarbonat getrocknete und vom Äther befreite Destillat erstarrt sehr bald zu einer öldurchtränkten Krystallmasse, die nach scharfem Absaugen nur einen geringen Rückstand hinterlassend, bei 181—182° (17 mm) wasserhell destilliert, nach dem Erstarren bei 71° schmilzt und fast 40% der Theorie ausmacht. Das Öl dagegen, das einen durchdringenden Geruch besitzt, beginnt unter 18 mm bei 162° zu destillieren; dann steigt die Temperatur allmählich immer höher (bis über 250°), ohne daß sich eine bestimmte Fraktion isolieren läßt. Die ersten Anteile des öligen Destillats reagieren ungesättigt und enthalten möglicherweise in geringer Menge die Base von Scholtz und Wolfrum; die höher siedenden dürften natürlich noch eine gewisse Menge des bei 71° schmelzenden Stoffes enthalten, daneben aber zweifellos seine bei der Entstehung sich bildenden Zersetzungsprodukte: denn daß Amylenyl-dihydroisindol sich im Augenblick der Bildung oder nach der Entstehung zersetzen soll, halte ich für ganz ausgeschlossen.

Was nun den bei 71° schmelzenden Körper betrifft, so besitzt er die Zusammensetzung  $C_{13}H_{19}ON$  und enthält ein tertiäres Stickstoffatom und eine Hydroxylgruppe.

0.1315 g Subst.: 0.3675 g  $CO_2$ , 0.1119 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{19}ON$ . Ber. C 76.1, H 9.27.

Gef. » 75.8, » 9.46.

Das Chlorhydrat löst sich schwer in kaltem Alkohol und schmilzt bei 169—170°.

0.1293 g Sbst.: 0.0771 g AgCl.

$C_{13}H_{20}ONCl$ . Ber. Cl 14.69. Gef. Cl 14.75.

Es liefert ein aus Wasser schön krystallisierendes Platinsalz vom Schmp. 197°:

0.1516 g Sbst.: 0.0362 g Pt.

$C_{26}H_{40}O_9N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 23.78. Gef. Pt 23.88,

und ein erst öliges, bald in gelben Blättchen erstarrendes Goldsalz vom Schmp 103°.

Das Pikrat ist schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 140°.

Das Jodmethyolat bildet sich erst nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade, ist zunächst ölig und krystallisiert erst nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol-Äther. Schmp. 135°.

0.1667 g Sbst.: 0.1129 g AgJ.

$C_{14}H_{22}ONJ$ . Ber. J 36.6. Gef. J 36.6.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Base in eine leicht in Alkohol, schwer in Äther lösliche Acetylverbindung verwandelt, die nach dem Reinigen mit Alkohol-Äther bei 242° schmilzt.

0.1672 g Sbst.: 8.4 ccm N (26°, 749 mm).

$C_{15}H_{21}O_2N$ . Ber. N 5.67. Gef. N 5.62.

Beim Schütteln mit Alkali und Benzoylchlorid wird der Benzoylrest aufgenommen, aber das entstehende Produkt ist ölig. Es wurde zur Analyse in das zugehörige Pikrat verwandelt, das in Alkohol schwer löslich, sehr hellgelb gefärbt ist und bei 120° schmilzt.

0.1223 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{26}H_{26}O_9N_4$ . Ber. N 10.4. Gef. N 10.3.

Auch das *p*-Anisoylderivat konnte nicht fest erhalten werden und wurde daher in Form des zugehörigen, bei 188° schmelzenden Platinsalzes analysiert.

0.1153 g Sbst.: 0.0205 g Pt.

$C_{42}H_{52}O_6N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 17.92. Gef. Pt 17.78.

Was die Konstitution der Base betrifft, so kommen für sie von vornherein 2 Formeln, I und III, je nachdem welcher der beiden Ringe eine Sprengung erleidet, in Betracht. III ist an sich um so weniger wahrscheinlich, als noch niemals bisher eine ohne Bildung der ungesättigten Amylenkette erfolgende Öffnung des Piperidinringes (im Gegensatz zum Pyrrolidin, vergl. den letzten Abschnitt) sich hat beobachten lassen. Sie wird vollends unwahrscheinlich durch das folgende Verhalten der Base: Erhitzt man sie mehrere Stunden mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade und dampft ein, so erhält man unter Ersatz des Hydroxyls durch Chlor das Chlorhydrat der entsprechenden gechlorten Base, die man unter guter Kühlung mit Alkali freimachen und in Äther aufnehmen kann. Verdunstet man

den Äther in der Kälte, so hinterbleibt die Chlorbase als ein Öl, das auf dem Wasserbade in kürzester Zeit, mit einer für sechsgliedrige Piperidinringe unbekannten, für fünfgliedrige dagegen zu erwartenden Energie in das in Alkohol leicht lösliche, hygroskopische, bei 252° schmelzende *o*-Xylylen-piperidiniumchlorid übergeht.

0.1284 g Sbst.: 0.0822 g AgCl.

$C_{13}H_{18}NCl$ . Ber. Cl 15.88. Gef. Cl 15.83.

Seine Natur wurde durch Überführung in das bereits bekannte<sup>1)</sup> Platinsalz vom Schmp. 232° bewiesen.

#### Dihydroisindolinium-pyrrolidinium-hydroxyd (2).

Ganz ähnlich wie mit Piperidin läßt sich *o*-Xylylenbromid mit Pyrrolidin umsetzen. Das resultierende Bromid der in der Überschrift genannten Base krystallisiert jedoch viel schwieriger, ist in Alkohol viel leichter löslich und zieht an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit an. Der Schmelzpunkt liegt bei 165–166°.

0.1673 g Sbst.: 0.1231 g AgBr.

$C_{12}H_{16}NBr$ . Ber. Br 31.25. Gef. Br 31.33.

Die Erscheinungen bei der Destillation der Ammoniumbase sind genau dieselben, wie beim Piperidinderivat, nur mit dem Unterschied, daß die Absonderung eines festen Produkts nicht erzielt werden konnte. Daß im wesentlichen eine Öffnung des Dihydroisindol-Ringes stattgefunden hat, kann man ziemlich sicher daraus schließen, daß andernfalls neben dem *N*-[ $\delta$ -Oxy-butyl]-dihydroisindol,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > N \cdot [CH_2]_4 \cdot OH$ , greifbare Mengen des *N*- $\gamma$ -Butylenyl-dihydroisindols, das unter 10–15 mm unzersetzt bei ca. 130–140° sieden müßte, zu erwarten wären: in Wirklichkeit ist der unterhalb von 160° übergehende Anteil so gering, daß mir eine irgendwie erhebliche Sprengung des Pyrrolidinringes ausgeschlossen erscheint.

#### Pyrrolidinium-piperidinium-hydroxyd (1).

Wird das kürzlich beschriebene<sup>2)</sup>, auf zwei Wegen zugängliche Bromid oder Jodid der Base mit Silberoxyd behandelt und destilliert, so bekommt man ein basisches Destillat, das nach Aufnehmen in Äther, Trocknen und sehr vorsichtigem Abdestillieren des Äthers in einer 90 % der Theorie betragenden Menge zurückbleibt und in weiten Grenzen (von 190° bis gegen 250°) siedet. Durch sorgfältige Destillation läßt es sich in zwei Teile zerlegen: einen (A) vom Sdp.

<sup>1)</sup> Scholtz, l. c.

<sup>2)</sup> J. v. Braun, B. 49, 972 [1916].

176—180° bei gewöhnlichem Druck und einen (B) etwas größeren vom Sdp. 133—134° bei 20 mm.

B stellt eine dickliche, fast geruchlose Flüssigkeit dar, ist sauerstoffhaltig, hat die Zusammensetzung  $C_9H_{19}ON$ :

0.1277 g Sbst.: 0.3175 g  $CO_2$ , 0.1431 g  $H_2O$ . — 0.1446 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 757 mm).

$C_9H_{19}ON$ . Ber. C 68.8, H 12.1, N 8.9.

Gef. » 68.7, » 12.44, » 8.91,

und erweist sich in allen seinen Derivaten als einheitlich, als identisch mit dem kürzlich<sup>1)</sup> von mir dargestellten *N*-[ $\delta$ -Oxy-butyl]-piperidin,  $C_5H_{10}>N.[CH_2]_4.OH$  (Chlorhydrat: Schmp. 160—161°, Pikrat: Schmp. 109°, Jodmethylat: Schmp. 107°), und als verschieden vom isomeren *N*-[ $\varepsilon$ -Oxy-amyl]-pyrrolidin,  $C_4H_8>N.[CH_2]_5.OH$ .

Fraktion A, welche im Gegensatz zu B eine intensiv basisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellt, besitzt die Zusammensetzung  $C_9H_{17}N$ :

0.1105 g Sbst.: 0.3148 g  $CO_2$ , 0.1287 g  $H_2O$ . — 0.1089 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 752 mm).

$C_9H_{17}N$ . Ber. C 77.7, H 12.23, N 10.1.

Gef. » 77.5, » 12.6, » 10.27,

ist aber, wie schon der Siedepunkt zeigt und wie aus den ganz unscharfen Schmelzpunkten aller Derivate hervorgeht, nicht einheitlich. Da es am nächsten lag, in dieser basischen Fraktion, die ungesättigt reagiert, ein Gemisch von *N*- $\gamma$ -Butylenyl-piperidin,  $C_5H_{10}>N.C_4H_7$ , und *N*- $\delta$ -Amylenyl-pyrrolidin,  $C_4H_8>N.C_5H_9$ , anzunehmen, wurde versucht, die doppelte Bindung zu reduzieren, um dann, wenn möglich, die beiden gesättigten Basen identifizieren zu können.

Die Absättigung mit Wasserstoff nach der Paalschen Methode gelingt sehr leicht in methylalkoholischer Lösung: es werden genau 2 Atome Wasserstoff aufgenommen, und es resultiert eine bei 177—179° siedende Flüssigkeit von der zu erwartenden Zusammensetzung  $C_9H_{19}N$ :

0.1078 g Sbst.: 0.2492 g  $CO_2$ , 0.1284 g  $H_2O$ .

$C_9H_{19}N$ . Ber. C 76.6, H 13.47.

Gef. » 76.25, » 13.23,

und mit selbstverändlich noch unscharf schmelzenden Derivaten. Den einen der zwei wahrscheinlichen Bestandteile, das *N*-*n*-Butyl-piperidin,  $C_5H_{10}>N.C_4H_9$  (Sdp. 176°), habe ich bereits vor mehreren Jahren beschrieben<sup>2)</sup>. Der zweite, das *N*-*n*-Amyl-pyrrolidin,  $C_4H_8>N.C_5H_{11}$ , mußte noch zum Vergleich hergestellt werden. Es

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> B. 40, 3930 [1907].

wird nach der mehrfach von mir angewandten Methode erhalten, wenn man 1 Mol.  $\alpha, \delta$ -Dibrom-butan mit 3 Mol. *n*-Amylamin mehrere Stunden in alkoholischer Lösung erwärmt, salzsauer macht, eindampft, Alkali zusetzt, mit Benzoylchlorid durchschüttelt, das Gemenge von *N*-Amyl-pyrrolidin und Benzoyl-amyloamin ausäthert und die tertiäre Base dem Äther mit verdünnter Säure entzieht. Sie siedet völlig konstant bei 179°:

0.1456 g Sbst.: 0.4080 g CO<sub>2</sub>, 0.1780 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 76.59, H 13.48.

Gef. » 76.42, » 13.59,

liefert ein aus Alkohol in rotgelben Nadeln vom Schmp. 118—119° krystallisierendes Pikrat und ein hygroskopisches, in Alkohol leicht lösliches, bei 169—170° schmelzendes Jodmethyolat.

0.1352 g Sbst.: 0.1118 g AgJ.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>NJ. Ber. J 44.87. Gef. J 44.69.

Es war nunmehr klar, daß der bei der Piperidinium-pyrrolidinium-hydroxyd-Destillation erhaltene Teil A nach seiner Absättigung mit Wasserstoff nichts anderes als ein Gemenge etwa gleicher Teile *N*-Butyl-piperidin und *N*-Amyl-pyrrolidin sein konnte, und in der Tat gelang es mir durch sehr sorgfältige Fraktionierung, das letztere aus dem am höchsten (um 179°) siedenden Teil zu isolieren und durch das Pikrat und Jodmethyolat mit der synthetischen Base zu identifizieren.

**282. J. v. Braun, O. Kruber und E. Danziger: Untersuchungen in der Inden-Reihe. III.:  $\beta$ -Amino- $\beta$ -methylhydrinden aus *o*-Xylylencyanid.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau und dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1916.)

Im Jahre 1892 stellte Zanetti<sup>1)</sup> fest, daß *ortho*-Xylylencyanid bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nicht nur das zu erwartende Diamin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, sondern daneben noch eine zweite Base liefert, deren Reindarstellung (über das Oxalat hinweg) zwar nicht völlig gelang, für die sich aber ziemlich sicher die Formel C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N ableiten ließ. Nachdem Zanetti in den seither verflossenen 24 Jahren zu dem Thema nicht mehr zurückgekehrt ist, wandten wir uns der Untersuchung der Reduktionsprodukte des *o*-

<sup>1)</sup> G. 22, II 512 [1892].