

Die Versuche, das Oximchlorid durch Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung in eine Aminbase zu verwandeln, wie dies durch H. Goldschmidt für die Ketoxime der aliphatischen und der aromatischen Reihe realisiert ist, führten nicht zu dem gewünschten Resultate. H. Rumpel (dieses Archiv 1899, 229) konnte das in seinem Verhalten dem Oxim des Pyridinacetophenonchlorids sehr nahe stehende Oxim des Trimethylamin-Acetophenonchlorids in Trimethylamin und α -Phenyläthylamin verwandeln.

F. Ueber die Einwirkung von Bromacetophenon auf Piperidin.

Von H. Hartong van Ark¹⁾.

Aus den Versuchen von Knüttel²⁾ einsteils, und aus denen von Stoermer und Burckert³⁾ anderenteils, geht hervor, dass es bei der Einwirkung von Chloraceton auf Piperidin unter geeigneten Bedingungen gelingt, eine als Piperidoaceton: $C^5H^{10}N \cdot CH^2-CO-CH^3$, bezeichnete Base zu gewinnen. Nach den Beobachtungen von Knüttel ist jedoch der Reaktionsverlauf, je nach den Versuchsbedingungen, hierbei ein verschiedener. Es schien daher nicht ohne Interesse zu sein, die gleichen Reaktionen bei dem Bromacetophenon zu studieren.

I. Piperidoacetophenon: $C^5H^{10}N \cdot CH^2-CO-C^6H^5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von 18,7 g Bromacetophenon in Aether unter Abkühlung allmählich mit einer ätherischen Lösung von 8 g Piperidin vermischt und diese Flüssigkeit hierauf 24 Stunden bei seite gestellt. Nach dieser Zeit hatte sich eine fast weisse, krystallinische Substanz ausgeschieden, welche nach dem Abpressen leicht durch Umkrystallisation aus starkem Alkohol gereinigt werden konnte. Auf diese Weise resultierten weisse, nadel-förmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser und in Alkohol lösten. Dieselben schmolzen bei $220^{\circ} C$. Bei $100^{\circ} C$. trat kein Gewichtsverlust ein. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

¹⁾ Inauguraldissertation, Marburg 1897.

²⁾ Dieses Archiv 1898.

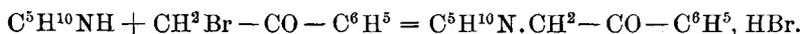
³⁾ Ber. d. chem. Ges. 1898.

1. 0,2005 g Substanz erforderten 7,1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung zur Fällung; das gebildete AgBr wog 0,1322 g.
2. 0,2715 g lieferten 0,5446 g CO² und 0,162 g H²O.
3. 0,2314 g lieferten nach Will-Varrentrapp eine Ammoniakmenge, die durch 7,75 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure gesättigt wurde.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	C ¹³ H ¹⁸ NO Br:
Br.	28,33	28,05	—	28,17
C.	—	54,65	—	54,93
H.	—	6,63	—	6,34
N.	—	—	4,69	4,93.

Aus vorstehenden Daten geht hervor, dass die analysierte Verbindung aus dem Hydrobromid des Piperidoacetophenons: C⁵H¹⁰N.CH²—CO—C⁶H⁵, HBr, bestand. Sieht man ab von dem Piperidodiacetophenonbromid (s. unten), welches neben dem als Hauptprodukt entstandenen Piperidoacetophenonbromid gebildet wird, so ist der Reaktionsverlauf unter obigen Bedingungen ein ziemlich glatter. Es wirkt somit das Monobromacetophenon in ätherischer Lösung in anderer Weise auf das Piperidin ein, als es bei dem Monochloraceton, welches nach Knüttel (l. c.) nur salzsaures Piperidin liefert, der Fall ist.

Weniger glatt erfolgt die Bildung des Piperidoacetophenonbromids unter den von Knüttel für die Darstellung des Piperidoacetochlorids gewählten Versuchsbedingungen. Als eine Lösung von 7 g Bromacetophenon in Benzol mit 3 g Piperidin eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde, resultierte eine braungefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen eine bräunliche, krystallinische Masse ausschied. Letztere konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus starkem Alkohol gereinigt und durch das Aeussere, den Schmelzpunkt 220° C., und den Bromgehalt 28,32, 28,08 %, als Piperidoacetophenonbromid gekennzeichnet werden. Dagegen gelang es nicht, aus der braun gefärbten Benzollösung einheitliche Verbindungen zu isolieren. Die Bildung des Piperidoacetophenonbromids ist auf folgende Gleichung zurückzuführen:



Platindoppelsalz: (C¹³H¹⁸NOCl)²PtCl⁴. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde obiges Bromid durch Digestion mit Chlorsilber zunächst in das Chlorid verwandelt und die konzentrierte Lösung des letzteren dann mit Platinchlorid gefällt. Durch Umkrystallisieren dieser Fällung aus siedendem Wasser resultierten kleine, orangefarbene Nadeln, die bei 204—205° C. schmolzen.

0,1707 g dieses Salzes enthielten 0,0407 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C^{13}H^{18}NOCl)_2 Pt Cl^4$:
Pt. 23,85	23,84.

Golddoppelsalz: $C^{13}H^{18}NOCl, AuCl^3$. Gelber, amorpher Niederschlag, durch Umkrystallisieren aus heissem verdünntem Alkohol in gelbe, bei 153—154° C. schmelzende Blättchen übergehend.

0,2497 g dieses Salzes lieferten 0,0905 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{13}H^{18}NOCl, AuCl^3$:
Au. 36,24	36,23.

Piperidoacetophenon. Seiner Bildungsweise nach musste das Piperidoacetophenon den Charakter einer tertiären Base tragen; dasselbe musste sich daher sowohl als freie Base aus obigem Hydrobromid isolieren lassen, als auch in dieser Form mit Jodalkyl unter Bildung eines quaternären Ammoniumjodids in Reaktion treten. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Aus der wässerigen Lösung des Piperidoacetophenonhydrobromids schied starke Natronlauge ein öliges, grünlich gefärbtes Liquidum ab, welches von Aether leicht aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Aethers resultierte jedoch auch nur eine ölige Flüssigkeit, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das Reaktionsprodukt wurde daher zur Identifizierung direkt mit Jodmethyl in Reaktion versetzt.

Piperidoacetophenon-Methyljodid: $C^5H^{10}N < \begin{matrix} CH^3 J \\ CH^2 - CO - C^6H^5 \end{matrix}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Piperidoacetophenon in Methylalkohol gelöst, diese Lösung mit Jodmethyl versetzt und das Gemisch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das in krystallinischer Form ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Es resultierten farblose, nadelförmige, bei 185° C. schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Alkohol und in heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser lösten.

0,207 g dieses Jodids lieferten 0,1403 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C^{14}H^{20}NO \cdot J$:
J. 36,63	36,81.

Golddoppelsalz: $C^{14}H^{20}NO \cdot Cl, AuCl^3$. Obiges Jodid wurde zunächst in wässriger Lösung durch Digerieren mit Chlorsilber in ein Chlorid verwandelt und letzteres dann mit Goldchlorid gefällt. Durch Umkrystallisieren aus heissem verdünntem Alkohol liess sich dasselbe in gelbe, bei 129—130° C. schmelzende Blättchen überführen.

0,2392 g dieses Salzes lieferten 0,0842 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C^{14}H^{20}NO \cdot Cl, AuCl^3$:
Au. 35,29	35,20.

Platindoppelsalz: $[\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{NO}.\text{Cl}]^2 \text{PtCl}^4$. Amorpher, selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, unter Zersetzung bei 222°C . schmelzend.

0,1852 g dieses Salzes lieferten 0,0426 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{NOCl}]^2 \text{PtCl}^4$:
Pt. 23,00	23,06.

Piperidoacetophenon-Methylhydroxyd. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird das Piperidoacetophenon-Methyljodid leicht in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt, jedoch konnte letztere nur in Gestalt eines alkalisch reagierenden Sirups erhalten werden. Jodmethyl wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Ammoniumbase ein, dagegen wurde bei 100° das Piperidoacetophenon-Methyljodid zurückgebildet. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol resultierte dasselbe in farblosen, bei 186°C . schmelzenden Nadeln.

0,1865 g dieses Jodids lieferten 0,1263 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{NOJ}$:
J. 36,59	36,81.

Auch die aus diesem Jodid, bez. dem entsprechenden Chlorid dargestellten Gold- und Platindoppelsalze standen in ihren Eigenschaften vollständig mit dem in Vorstehendem beschriebenen in Einklang.

Bei der trockenen Destillation zeigte das Piperidoacetophenon-Methylhydroxyd ein abweichendes Verhalten von dem Methylpiperidin-Methylhydroxyd: $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{N} \begin{matrix} < \text{CH}^8 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}^8 \end{matrix}$

Während letzteres nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann¹⁾ und von Ladenburg²⁾, hierbei unter Wasserabgabe und Aufspaltung des Piperidinringes, in Dimethylpiperidin: $\text{C}^5\text{H}^9\text{N}(\text{CH}^8)^2$, übergeht, konnte bei der Destillation des Piperidoacetophenon-Methylhydroxyds nur die Bildung von Piperidin: $\text{C}^5\text{H}^{10}.\text{NH}$, und Methylpiperidin: $\text{C}^5\text{H}^{10}.\text{N}.\text{CH}^8$, durch Ueberführung des Destillates in die Platindoppelsalze, konstatiert werden. Ob in dem dunkelbraun gefärbten Destillationsrückstände das gesuchte Methyl-Piperidoacetophenon enthalten war, mag zunächst dahingestellt bleiben.

II. Piperidodiacetophenonbromid: $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{N} \begin{matrix} < \text{Br} \\ \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix} + \text{H}^2\text{O}$.

Die bei der Einwirkung von Piperidin auf Bromacetophenon in ätherischer Lösung erhaltene grünlich gefärbte Mutterlauge (s. S. 330) lieferte beim freiwilligen Verdunsten des Aethers einen weissen Rück-

1) Ber. d. chem. Ges. 1881, 659.

2) Annal. d. Chem. 247, 64.

stand, der aus heissem, starkem Alkohol in seidenglänzenden, zu Drusen gruppierten Nadeln krystallisierte. Diese Verbindung war in kaltem Wasser fast unlöslich, löste sich jedoch in heissem Wasser ziemlich leicht auf. Der Schmelzpunkt derselben lag, nach dem Trocknen bei 100°, bei 164° C.

0,587 g dieser Verbindung verloren bei 100° C. 0,0259 g an Gewicht.

Gefunden: Berechnet für $C^{21}H^{24}NO^2Br + H^2O$:
 H^2O 4,26 4,29.

1. 0,1991 g der getrockneten Verbindung lieferten 0,0926 g AgBr.
 2. 0,1858 " " " " " 0,0859 " "
 3. 0,2358 " " " " " 0,544 " CO^2 und
 0,1261 g H^2O .
 4. 0,2141 " " " " " nach Will-Varren-
 trapp eine Ammoniakmenge, die zur Sättigung 5,6 ccm $1/10$ -Normal-Salzsäure
 erforderte.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C^{21}H^{24}NO^2Br$:
Br.	19,79	19,76	—	—	19,88
C.	—	—	62,93	—	62,69
H.	—	—	5,97	—	5,97
N.	—	—	—	3,66	3,48.

Platindoppelsalz: $[C^{21}H^{24}NO^2Cl]PtCl^4$. Nach Umsetzung in das Chlorid durch Digestion mit Chlorsilber, lieferte die Lösung obiger Verbindung auf Zusatz von Platinchlorid ein sehr schwer lösliches, amorphes Platindoppelsalz, welches bei 205° C. schmolz.

0,185 g dieses Salzes enthielten 0,034 g Pt.

Gefunden: Berechnet für $[C^{21}H^{24}NO^2Cl]^2PtCl^4$:
 Pt. 18,38 18,50.

Aus obigen Daten geht hervor, dass in der analysierten Verbindung ein Piperidodiacetophenonbromid vorlag. Die Einwirkung des Bromacetophenons auf Piperidin verläuft daher in zwei verschiedenen Richtungen:

I. $C^5H^{10} \cdot NH + CH^2Br - CO - C^6H^5 = C^5H^{10} \cdot N - CH^2 - CO - C^6H^5, HBr.$

II. $C^5H^{10} \cdot NH + 2 CH^2Br - CO - C^6H^5 =$

$C^5H^{10} \cdot N \begin{matrix} \nearrow Br \\ \searrow (CH^2 - CO - C^6H^5)_2 \end{matrix} + HBr.$

Die Hauptreaktion vollzieht sich im Sinne der Gleichung I. Der nach Gleichung II abgespaltene Bromwasserstoff führt nebenher noch einen Teil des Piperidins in Piperidinhydrobromid über; letzteres bleibt beim Umkrystallisieren der Acetophenonderivate in den Mutterlaugen.