

Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der  
techn. Hochschule zu Hannover.

# I. Zur Darstellung von Säureamiden und Acylierung der Aminogruppe;

von *Herman Decker*.

Ann. Chem. 395, 282 (1915)

## Allgemeiner Teil.

Die klassische von A. W. Hofmann ausgearbeitete Methode zur Darstellung von Säureamiden durch Erhitzen von Ammoniumsalzen der Carbonsäuren und die Ausdehnung dieser Methode auf die Salze primärer und sekundärer Amine zur Acylierung derselben, hat nicht diejenige Verbreitung in Laboratorium und Technik gefunden, die sie zu erlangen Aussicht hat, falls bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden.

Zwei Reaktionen stehen nämlich der glatten Wasserabspaltung aus den Ammonsalzen entgegen.

Erstens die *Dissoziation* der Salze in ihre Bestandteile, die beim Erhitzen in geringerem oder größerem Maße eintritt. Sucht man aber die Dissoziation dadurch unschädlich zu machen, daß man im geschlossenen Gefäße arbeitet, so wirkt zweitens das in der Reaktion sich bildende Wasser auf die Acylamine *hydrolysierend* ein; es entsteht ein Gleichgewicht, in dem nur ein Teil des Salzes in Acylamin übergeht.

Unterdessen sind aber andere Acylierungsmethoden — Einwirkung von Säurechloriden auf Amine unter verschiedenen Bedingungen — zu einem hohen Grade von Vollkommenheit ausgebildet worden. Sie haben den Vorzug, bei niedrigerer Temperatur und auf zersetzliche und empfindliche Säuren und Amine angewandt werden zu können. Wie aus der Literatur zu ersehen ist, greift

man heute überhaupt mit Vorliebe zu diesen Säurechloridmethoden, während die Ammoniumsalzmethode in den Hintergrund gedrängt ist und nur dort Anwendung findet, wo, wie z. B. bei der Ameisensäure, das Chlorid unzugänglich ist.

Nun läßt sich aber die Erhitzung der Ammonsalze ebenfalls für viele Fälle zu einer brauchbaren und einfachen Methode ausarbeiten, wenn man die *Optimumtemperatur* ermittelt und bis zu Ende einhält, bei der die Wasserabspaltung bereits, wenn auch langsam, stattfindet, die Dissoziation aber noch keinen wesentlichen Umfang angenommen hat.

Durch die Unbrauchbarkeit der von Bischler und Napieralsky<sup>1)</sup> angewandten Versuchsbedingungen zur Formylierung des Phenäthylamins kam ich in die Lage, eine bessere Vorschrift zur Überführung des Phenäthylformiats in reines Formylphenäthylamin auszuarbeiten, welche die Synthese des Dihydroisochinolins aus dieser Verbindung erst ermöglichte. Die im experimentellen Teil folgenden Beispiele zeigen, daß eine ganze Reihe von Aminen und Säuren, die früher auf Umwegen zur Acylverbindung vereinigt worden sind, sich glatt bei der Optimumtemperatur zu Acylaminen zusammenschmelzen lassen. So ist unten eine Anzahl von *Acylderivaten des Phenäthylamins* und des *Homopiperonylamins*, deren ich zu den in folgender Abhandlung beschriebenen Dihydroisochinolinsynthesen bedurfte, auf diese Weise gewonnen worden. Bei dieser Gelegenheit ist auch eine Methode zur Darstellung des schwer zugänglichen Homopiperonylamins angegeben.

Die weiter im experimentellen Teil aufgenommene Darstellung des *Amids der Piperonylessigsäure* aus dem Ammoniumsalz derselben zeigt, wie primäre Säureamide mit Vorteil ohne Anwendung von Druck gewonnen werden können in Fällen, wo z. B. die Einwirkung von

<sup>1)</sup> Siehe folgende Abhandlung.

Ammoniak auf die Säureester keine befriedigenden Resultate liefert.

Auch zur Bereitung der Amide zweibasischer Säuren eignet sich diese Methode, wie die Beispiele der *Oxal-diamide* zeigen.

Schließlich haben wir auch das *Pagaramid*, ein in der Natur vorkommendes Acylamin, dessen Konstitutionsbestimmung und Synthese neuerdings von Thoms<sup>1)</sup> glücklich ausgeführt worden sind, durch einfaches Erhitzen der Komponenten erhalten.

Ich hoffe, daß die Ammoniumsalzmethode in dieser einfachen Versuchsanordnung in Zukunft öfter Anwendung finden wird.

Noch sei bemerkt, daß wir auch versucht haben, in neutralen Lösungsmitteln, Xylol, Petroleumfraktionen, Nitrobenzol usw., das Ammonsalz zu suspendieren und die Wasserabspaltung beim Siedepunkte des Lösungsmittels zu bewirken. Das zuerst unlösliche Ammonsalz geht unter diesen Umständen in Lösung und beim Erkalten krystallisiert das Amid aus. Indessen haben wir in dieser Anordnung im allgemeinen keinen Vorteil gegenüber dem Arbeiten ohne Lösungsmittel finden können, wenn sie auch in bestimmten Fällen angebracht sein dürfte.

Zum Schluß mag noch eine eigentümliche Beobachtung, die weiter verfolgt wird, erwähnt werden. In einigen der unten geschilderten Fälle ist die Darstellung desselben Acylamins mehrere Male wiederholt worden unter Einhaltung einer bestimmten Temperatur (Gasregulator). Die Wasserabspaltung, deren Ende durch einen kalten in den Kolbenhals hineingehaltenen Glasstab leicht festzustellen ist, verlief in manchen Versuchen ganz auffallend schneller als in anderen. Ja, die zur Vollendung der Reaktion notwendige Zeit variiert so stark, daß wir uns stets darauf beschränken mußten, nur die längste der beobachteten Zeiten anzugeben, während andere Ver-

suche dasselbe Resultat in einem Bruchteil dieser Zeit erreichten.

Die Vermutung liegt nahe, daß es sich hier um eine *katalytische Beschleunigung* durch geringe Mengen von Verunreinigungen, z. B. Mineralsäuren, Salzen und Basen handelt. Eigentlich ist die Acylierung, d. h. die Wasserabspaltung zwischen Säure und Amin, der Bildung von Ester, d. h. der Wasserabspaltung zwischen Säure und Alkohol, eng verwandt, und daher auch a priori hier die Einwirkung katalytischer Faktoren nicht unwahrscheinlich.

### Experimenteller Teil.

(Nach Versuchen von *Walter Kropp*,  
*Heinrich Hoyer*, *Clemens Zoellner* und *Paul Becker*.)

#### 1. *Formylphenäthylamin* (*Phenäthylformamid*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COH$ .

Nach *Bischler* und *Napieralsky* entsteht die Formylverbindung des Phenäthylamins durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen des Amins mit Ameisensäure auf  $100^\circ$  und nachfolgende Destillation. Jedoch wurden Zweifel an der Reinheit des so dargestellten Produktes durch sieben Versuche bestätigt, die wir unter diesen Bedingungen anstellten. Obgleich wir dabei das Amin bis zu 6 Stunden mit immer neuen Mengen wasserfreier Ameisensäure auf  $100^\circ$  erhitzen und zwischendurch das entstehende Wasser durch Abdestillieren im Vakuum entfernten, ergab sich beim Fraktionieren stets bei etwa 25 mm Druck und 140 bis  $145^{01)}$  ein beim Erkalten krystallinisch erstarrender Vorlauf von ameisensaurem Phenäthylamin. Auch in der Hauptmenge der Formylverbindung, die etwa  $50^\circ$  höher übergeht, fand sich stets noch Formiat, das leicht nachzuweisen ist, da es auf Zusatz von Äther zu einer alkoholischen Lösung des Destillates krystallinisch ausfällt.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3718 (1911).

<sup>1)</sup> Diese Temperatur entspricht jedenfalls dem Siedepunkt des durch Dissoziation entstandenen Phenäthylamins bei 25 mm Druck.

Auch aus dem mit überschüssiger Ameisensäure 6 Stunden bei 100° behandelten Rohreaktionsprodukt kann durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther krystallinisches Formiat isoliert werden.

Nun ist aber sowohl Bischler und Napieralsky<sup>1)</sup> als auch uns die Dihydroisochinolinsynthese aus derartig bereiteter unreiner Formylverbindung fehlgeschlagen. Dies rührt von geringen Mengen aus dem Formiat stammender Feuchtigkeit her, die, wie wiederholt beobachtet, die Wirksamkeit des Phosphoroxys außerordentlich herabsetzt. Als wir, nach der unten folgenden Vorschrift, trockne, reine Formylverbindungen zu bereiten gelernt hatten, stellte sich bald heraus, daß solche Präparate bei Einwirkung von Phosphoroxyd eine Abspaltung von Kohlenoxyd, wie sie jene Autoren angeben, nicht zeigen; diese Reaktion erklärt sich ebenfalls durch die Verunreinigung mit Formiat. Bekannt ist die Darstellung von Kohlenoxyd aus Ameisensäure und Schwefelsäure.

Werden 10 g Phenäthylamin in einem Fraktionierkolben nach und nach mit 4 g wasserfreier Ameisensäure (5 Proz. mehr als der berechneten Menge) versetzt, so tritt sofort starke Erwärmung ein, die durch Kühlung gemäßigt werden muß, um ein Entweichen von Ameisensäure zu vermeiden. Beim Erkalten erstarrt das gebildete Formiat krystallinisch zu einem in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Äther nicht löslichen Salz. Im Ölbade erhitzt, beginnt es etwa bei 100° Wasser abzuspalten und schmilzt zwischen 140 und 150°. Bei 170—180° tritt die Abspaltung des Reaktionswassers am lebhaftesten auf; um sie völlig zu Ende zu führen, muß etwa vier Stunden diese Temperatur eingehalten werden. Der Rückstand, eine schwach gelbgefärbte ölige Flüssigkeit, wird im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 35 mm Druck und 210—214°<sup>2)</sup> als zähflüssiges,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1908 (1893).

<sup>2)</sup> bei 14 mm ist der Siedepunkt der Formylverbindung 183—185°, bei 21 mm 193—196°.

farbloses Öl übergeht, das allen Anforderungen der Dihydroisochinolin- und Malonyldiamidsynthese<sup>1)</sup> entspricht.

Die Ausbeute — 11,8 g an reinem destillierten Formylamin — entspricht 96 Proz. der berechneten Menge. In Äther löst sich alles ohne Rückstand und zeigt sich auch bei weiterer Verarbeitung vollkommen rein und formiatfrei.

Geht man bei der Wasserabspaltung mit der Temperatur über 220°, so enthält das Destillat nicht nur von der Dissoziation herrührendes Formiat, sondern es findet unter Schwärzung auch eine Zersetzung statt, die zu vollständiger Verkohlung der Reaktionsmasse führen kann. Die Wärmezufuhr muß also sorgfältig geregelt werden unter Anwendung eines Bunsenschen Gasregulators, was auch bei allen folgenden Versuchen sich als eine notwendige Bedingung erwies.

0,2509 g gaben 21,2 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO

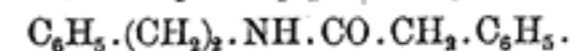
Gef.

N

9,41

9,64

## 2. Phenylacetylphenäthylamin,



Diese Verbindung haben Decker und Kropp<sup>2)</sup> beschrieben und analysiert. Am angeführten Orte wurde nicht erwähnt, daß sie durch Zusammenschmelzen von Phenyllessigsäure mit dem Amin bei 180° bis zum Aufhören der Wasserdampfentwicklung, was mehrere Stunden dauern kann, erhalten wird. Die Ausbeute beträgt über 95 Proz. und das Produkt ist ohne Umkrystallisieren nun zu weiteren Synthesen zu gebrauchen.

## 3. Acetylphenäthylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · NH · CO · CH<sub>3</sub>.<sup>3)</sup>

Auch diese Verbindung entsteht glatt nach unserer Vorschrift aus den Komponenten. Sie schmilzt bei 101°

<sup>1)</sup> Decker und Becker, Synthese eines substituierten Aminomalonyldiamids aus Formylphenäthylamin. Diese Annalen 382 369 (1911).

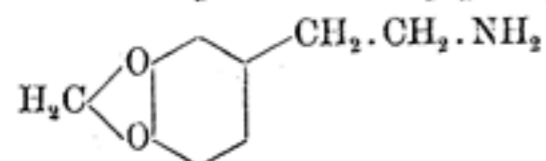
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2075 (1909).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1906 (1893).



und krystallisiert in weißen Blättchen. Benzol und Alkohol lösen sie leicht, Wasser nicht.

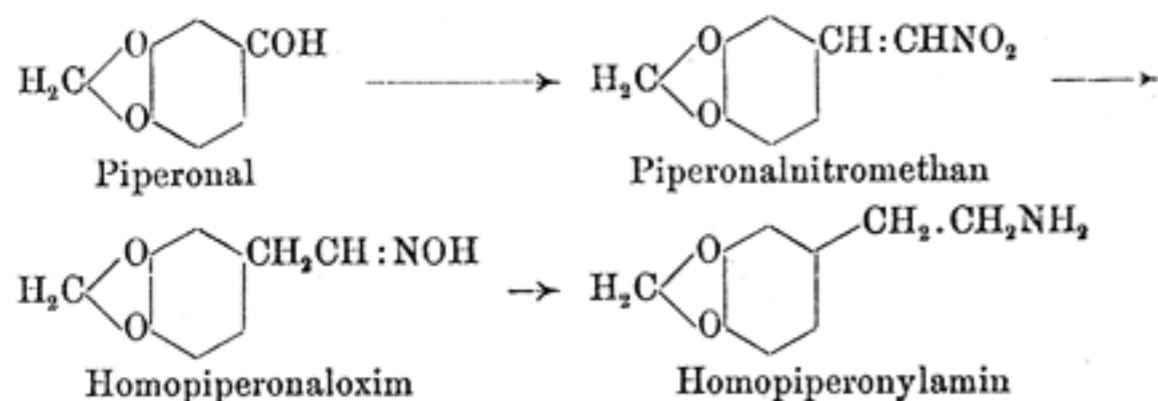
#### 4. Zur Darstellung des Homopiperonylamins,



Im folgenden sind mehrere Acylverbindungen des Homopiperonylamins beschrieben. Wir lassen aber vorher einige Angaben über dieses zu Beginn unserer Untersuchungen noch schwer zugängliche Amin vorausgehen.

Das Homopiperonylamin ist zuerst von Semmler<sup>1)</sup> durch Oxydation von Safrol zu Homopiperonal, Verwandlung des Homopiperonalaloxims in das Nitril der Homopiperonylsäure und Reduktion zum Amin dargestellt.

Medinger<sup>2)</sup> geht vom Piperonylidennitromethan aus, verwandelt dieses in das Aldoxim von Semmler, und gelangt, anscheinend ohne von dessen Arbeit Kenntnis zu haben, auf demselben Wege zum Homopiperonylamin. Aber auch nach der von Bischler und Napieralsky<sup>3)</sup> gegebenen Vorschrift für die Reduktion des Phenylacetoxims zu Phenäthylamin kann man aus dem Oxim Homopiperonylamin erhalten. Dieser Weg wird durch folgende Formeln veranschaulicht:



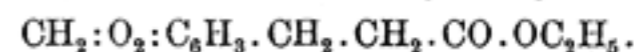
Für die folgenden Versuche haben wir uns das Homopiperonylamin über das Amid der Piperonylessigsäure mit Hilfe der Hofmannschen Reaktion dargestellt.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2752 (1908).

<sup>2)</sup> Monatsh. **27**, 244 (1906).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1908 (1893).

#### Äthylester der Piperonylessigsäure.



5 Tle. Säure<sup>1)</sup> wurden in 25 Tln. Alkohol und etwa 10 Proz. konz. Salzsäure aufgelöst. Nach 24 Stunden wurde der Ester mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung 24 Stunden mit wasserfreiem schwefelsauren Natrium getrocknet. Bei der fraktionierten Destillation ging bis etwa 110° nur Äther über. Dann stieg die Temperatur rasch auf 303° und blieb dort konstant. Die Ausbeute an Ester betrug 60 Proz.

0,1403 g gaben 0,3330 CO<sub>2</sub> und 0,0818 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (222,1)	Gef.
C	64,85	64,78
H	6,35	6,47

Der Ester ist in Wasser unlöslich und löst sich leicht in den organischen Lösungsmitteln. Er besitzt einen charakteristischen rumartigen Geruch und einen scharf beißenden Geschmack.

#### 5. Amid der Piperonylessigsäure (Piperonyl-acetamid),



*Erster Versuch.* 8,5 g Säure wurden mit Sodalösung neutralisiert, zur Trockne eingedampft und bei 110° getrocknet. Die erhaltenen 10 g Natronsalz wurden mit 10 ccm Chloroform und 3 g Phosphoroxchlorid versetzt, wobei merkliche Wärmeentwicklung eintrat. Nach einer Stunde wurde nochmals 1 g Phosphoroxchlorid hinzugefügt, worauf keine Reaktion mehr wahrzunehmen war. Noch ungefähr 1/2 Stunde wurde auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Phosphoroxchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach kräftigem Schütteln mit 25 prozentiger wäßriger Ammoniaklösung, der etwas Eis und Natronlauge beigefügt war, wurde das Festgewordene abfiltriert und zeigte, aus Ligroin krystallisiert, einen Schmelzp. von 122—123°.

<sup>1)</sup> Lorenz, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 758 (1880).

Als eine Probe, aus Chloroform umkrystallisiert, keine Erhöhung des Schmelzpunktes aufwies, wurde die Substanz analysiert.

0,1259 g gaben 0,2864 CO<sub>2</sub> und 0,0644 H<sub>2</sub>O.

0,1753 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 17° und 753 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N (193,1)	Gef.
C	62,14	62,04
H	5,74	5,59
N	7,26	6,78

In Benzol, Chloroform, Alkohol und Natronlauge, besonders in der Wärme, ist der Körper löslich; auch in kohlenſaurem Natrium löst er sich in der Wärme. Aus Ligroin, in dem er schwer löslich ist, krystallisiert er in feinen Nadelchen.

*Zweiter Versuch.* Etwas bessere Resultate erhielten wir nach folgendem Verfahren. 16,7 g reine, aus benzolischer Lösung erhaltene Methylenätherhydrokaffeesäure wurden in einem Fraktionierkolben von 200 ccm Inhalt mit 5 g *Phosphortrichlorid* übergossen. Es trat eine kaum bemerkbare Erwärmung ein, doch verwandelte sich der Kolbeninhalt unter sichtbarer Reaktion in eine dunkle, trübe Flüssigkeit. Nach dreistündigem Erwärmen auf etwa 50° waren zwei Schichten zu sehen, eine obere klare, gelbgefärbte und eine untere dunkle. Der völlig erkaltete Kolbeninhalt, der das Chlorid der Säure enthielt, wurde allmählich unter Eiszusatz und stetem Rühren (Turbinen) in überschüssiges 25 prozentiges, wäßriges Ammoniak eingetropft. Jeder Tropfen schied sofort das Amid in fast weißer Form aus. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wurde getrocknet und eignete sich ohne weiteres zur Weiterverarbeitung. Die Ausbeute ist leidlich.

#### *Piperonylacetamid aus piperonylessigsäurem Ammon.*

Der oben beschriebene *Ester* geht weder in der Kälte noch beim Erwärmen im offenen Gefäße mit Ammoniak in dieses Amid über, auch nicht in alkoholischer Lösung.

Erst durch Erhitzen mit Ammoniak im Einschlußrohr auf etwa 160—180° entsteht das Amid, aber auch hier in geringer Ausbeute.

Dagegen erhält man durch Erhitzen des *Ammonsalzes der Säure* leicht das Amid, woraus man ersehen kann, daß diese Methode hier der Einwirkung von Ammoniak auf Ester, die ja in manchen anderen Fällen mit ganz auffallender Leichtigkeit verläuft, weit überlegen ist.

Man erhitzt die Säure im trocknen Ammoniakstrom allmählich im Ölbad, wobei das zunächst gebildete Ammonsalz bei etwa 180° zu schmelzen beginnt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 200—220° ist die Wasserabspaltung zum größten Teil vollendet und das Reaktionsprodukt wird aus Benzol unter Zusatz von Ligroin krystallisiert. Aus siedendem Ligroin, in dem es schwer löslich ist, krystallisiert es in glänzenden, weißen Blättchen vom Schmelzp. 118—120°.

Zur Darstellung kleiner Mengen des Amids eignet sich auch das Verreiben des Säurechlorides mit Ammoniumcarbonat.

#### *Darstellung des Homopiperonylamins.*

Das *Homopiperonylamin* wurde aus dem Säureamid mittelst Hypochlorit nach der Vorschrift von Graebe<sup>1)</sup> dargestellt.

10 g Amid der Methylenätherhydrokaffeesäure wurden in der Reibschale fein zerrieben, in einen Kolben von 500 ccm Inhalt gebracht und mit einer Hypochloritlösung übergossen, die aus 100 ccm 10 prozentiger Natronlauge mit dem Chlor hergestellt war, das aus 3 g Permanganat durch Salzsäure entwickelt wurde. Bei kräftigem Schütteln unter gelindem Anwärmen ging der größte Teil des Amids unter Verschwinden des Chlorgeruches in Lösung. Ohne zu filtrieren wurde auf dem

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2747 (1902).

Wasserbade auf 70—80° erwärmt. Allmählich begann die Ausscheidung des Amins in Form kleiner Tropfen, die sich am Boden absetzten. Nach 1/2 Stunde wurden zur vollständigen Abscheidung des Amins noch etwa 30 g festes Kaliumhydroxyd hinzugefügt. Es wurde nun noch etwa 3 Stunden lang auf dem Wasserbade auf 70—80° erwärmt und nach dem Erkalten dreimal mit je 25 ccm Äther oder besser thiophenfreiem Benzol ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb im Kolben das rohe, rötlich gefärbte Amin, das direkt weiter verarbeitet werden konnte oder in das Hydrochlorid übergeführt wurde.

Die benzolischen Auszüge können auch mit verdünnter Salzsäure wiederholt ausgezogen, das gelöste salzsaure Amin vom Benzol getrennt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft werden. Der Schmelzpunkt des rohen Chlorhydrates lag bei 190—195°. Die Ausbeuten, die wir in elf verschiedenen Versuchen erhalten haben, sind mäßig. Bei Verarbeitung größerer Mengen tritt nach Zusatz der Hypochloritlösung eine erhebliche Erwärmung ein, so daß gekühlt werden muß, bis das Amid in Lösung gegangen ist.

Das freie *Homopiperonylamin* siedet bei 166° und 20 mm Druck. An der Luft zieht es Kohlensäure an und gibt ein krystallinisches, in Benzol lösliches Carbonat, das unscharf bei etwa 110° schmilzt.

Das *Platinsalz* schmilzt bei etwa 225° unter Zersetzung.

*Chlorhydrat des Homopiperonylamins.* Medinger<sup>1)</sup> stellte diesen Körper dar, indem er die salzsaure Lösung des Amins eindampfte. Er gibt den Schmelzpunkt 197° an.

Das rohe Hydrochlorid wird aus seiner alkoholischen Lösung mit Äther gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Präparat schmilzt bei 207—208° und bildet Nadeln oder glänzende Schuppen. Es ist in der Kälte in der drei- bis vierfachen Menge Wasser

löslich, in der Wärme äußerst leicht, etwas weniger leicht in Alkohol.

0,1530 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 16° und 755 mm Druck.

0,1047 g „ 0,0749 AgCl.

Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> NCl (201,58)	Gef.
N	6,95
Cl	17,60
	6,85
	17,69

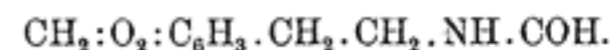
*Pikrat des Homopiperonylamins.* Semmler hat dasselbe bereits dargestellt, aber nicht analysiert. Er gibt als Schmelzpunkt 160° an.

Zur Darstellung des Salzes lösten wir das Amin in Alkohol und fügten alkoholische Pikrinsäure hinzu. Das Pikrat krystallisierte nur allmählich in feinen, gelben Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sie verhältnismäßig leicht löslich sind, und Trocknen im Vakuum den Schmelzpunkt 174—176° zeigten. Das Salz ist auch in Benzol leicht löslich.

0,1086 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 17° und 769 mm Druck.

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (394,27)	Gef.
N	14,25
	14,56

#### 6. *Formylhomopiperonylamin,*



16 g Homopiperonylamin werden unter Kühlung mit 4,6 g wasserfreier Ameisensäure versetzt. Es tritt Erwärmung ein und die Masse krystallisiert beim Erkalten zu einem Brei von ameisensaurem Amin, einem in Wasser leicht, in Benzol unlöslichen Salz, das einen zwischen 80 und 90° liegenden Schmelzpunkt besitzt. Dieses Salz wird nun etwa 2 Stunden lang auf 180—200° erwärmt, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln. Beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch zu analysenreinem Formylhomopiperonylamin. Das übergehende Wasser enthält nur geringe Spuren von Amin oder der Formylverbindung, so daß die Ausbeute als quantitativ bezeichnet werden kann.

Die Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 61—62°.

<sup>1)</sup> Monatsh. 27, 242 (1906).

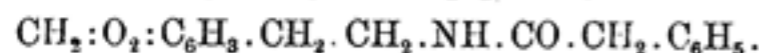


0,1592 g gaben 0,3627 CO<sub>2</sub> und 0,0796 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N (193,1)		Gef.
C	62,14	62,11
H	5,74	5,59

Die Formylverbindung ist in Wasser unlöslich, in Petroläther schwer, in Benzol, Chloroform und heißem Methylalkohol, aus dem sie beim Erkalten flüssig ausfällt, leicht löslich.

### 7. Phenylacetyl-homopiperonylamin,



4 g salzsaures Homopiperonylamin werden mit Kalilauge versetzt und die benzolische Lösung der Base in einen Kolben mit 3,2 g Phenylessigsäure filtriert. Nach Abdestillieren des Benzols und dreistündigem Erhitzen im Ölbad auf 160° war die Reaktion beendet. Beim Abkühlen erstarrte das Produkt krystallinisch.

Aus der benzolischen Lösung schieden sich schöne, fächerförmige weiße Krystalle der Verbindung aus, die, vakuumtrocken, bei 96° schmolzen. Eine Probe wurde in Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung Wasser zugetropft. Allmählich schieden sich weiße, nadelförmige verfilzte Krystalle von seidigem Glanz ab.

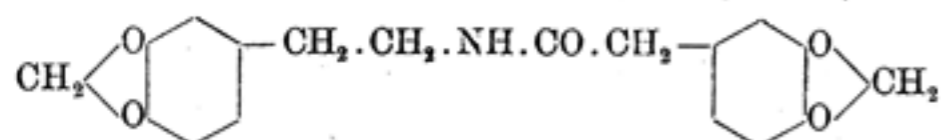
0,1390 g gaben 0,3668 CO<sub>2</sub> und 0,0741 H<sub>2</sub>O.

0,1100 g „ 4,80 ccm Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> (283,1)		Gef.
C	72,06	71,97
H	6,05	5,96
N	4,95	5,24

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform sehr leicht, in Petroläther weniger löslich.

### 8. Homopiperonyl-homopiperonylamin,



4,5 g rohes Amin wurden in einem Fraktionierkolben mit 5 g Homopiperonylsäure versetzt und 8 Stunden lang

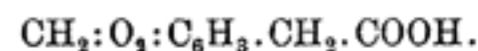
im Ölbad auf einer Temperatur von 160° erhalten. Nach dem Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer festen Masse, die mit heißem Alkohol herausgelöst wurde. Der beim Erkalten auskrystallisierende Körper wurde aus Toluol und Ligroin umgelöst und schmilzt bei 119°. Die Ausbeute ist gut.

0,1515 g gaben 0,3663 CO<sub>2</sub> und 0,0718 H<sub>2</sub>O.

0,1833 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 17° und 768 mm Druck.

Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub> (327,2)		Gef.
C	65,91	65,94
H	5,24	5,27
N	4,28	4,30

### Zur Darstellung von Homopiperonylsäure,



Die Vorschrift von Tiemann<sup>1)</sup> liefert Homopiperonylsäure nur in Spuren. Nach vielen Versuchen gelangten wir zu einer Vorschrift, die eine sichere Ausbeute von wenigstens 5 Proz. des angewandten Safrols an Säure gibt.

In eine gut gekühlte Lösung von einem Teile Safrol in 80 Tln. Aceton wurden unter Rühren mit einer Turbine 3 Teile feinzerriebenes Permanganat portionsweise bis zur Entfärbung eingetragen. Der entstandene Niederschlag, enthaltend das Kaliumsalz der Homopiperonylsäure und das der in vorwiegender Menge entstandenen Piperonylsäure, wurde abgesaugt, mit Wasser angerührt und mit schwefliger Säure zersetzt, wobei die sehr schwer lösliche Piperonylsäure fast vollständig ausfällt. Es wurde abfiltriert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand, aus Homopiperonylsäure bestehend, krystallisiert aus wenig heißem Wasser in weißen Nadelchen in fast reiner Form aus.

Wegen der heftigen Reaktion und der Schwierigkeit, größere Mengen Reaktionsgemisch in der erforderlichen Weise zu kühlen, konnten immer nur 10 g Safrol auf einmal verarbeitet werden. Aus 20 Versuchen erhielten wir etwa 10 g Homopiperonylsäure.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2883 (1891).