

nicht weiter untersucht worden ist. Ich habe diese Substanz von neuem dargestellt und Folgendes gefunden:

Löst man die tertiäre Base in Eisessig und leitet salpetrige Säure unter Kühlung bis zur Grünfärbung ein, so fällt ein Krystallbrei aus. Derselbe wird abfiltrirt, mit 96 procentigem Alkohol gewaschen und zur Analyse aus Eisessig umkrystallisirt. Er ist schwer löslich in Alkohol, Wasser, Amylalkohol, Benzol, Essigäther und Eisessig.

Die Analysenzahlen liessen erkennen, dass hier nichts anderes vorlag, als das salpetersaure Salz der tertiären Base, welches durch geringe Spuren salpetrigsauren Salzes verunreinigt war. Die Anwesenheit von salpetriger Säure wurde in üblicher Weise mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister unter Zusatz von etwas Salzsäure nachgewiesen. Hierdurch wird auch die auffallende Erscheinung erklärt, dass die tertiäre Base die Nitrosoreaction lieferte.

	Ber. für $(\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6)_2\text{NCH}_3$ + HNO_3	Gefunden		Ber. für $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6)_2\text{NCH}_3$ + HNO_3
C	49.59	50.30	50.31	52.02 pCt.
H	4.13	4.56	4.52	4.61 •
N	15.43	15.79	16.15	15.61 ›

Aus dem vermeintlichen Nitrosoprodukt konnte denn auch durch Kalilauge die tertiäre Base vom Schmp. 64° abgetrennt werden.

455. P. Blank: Ueber Derivate des Trimethylenchlorobromids.

[Aus dem I. Berl. Univers.-Laborat. No. DCCCLXXXVII.]

(Eingegangen am 8. October.)

I. Einige Abkömmlinge des γ -Chlorbutyronitrils.

1. γ -Thiodibutyronitril und Schwefelsäure.

Zur Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche diente das von Gabriel¹⁾ dargestellte γ -Thiodibutyronitril. Die daraus durch Verseifung leicht erhaltliche γ -Thiodibuttersäure ist bereits bekannt. Ich versuchte nunmehr, zunächst die Zwischenstufe beider Verbindungen, nämlich das γ -Thiodibutyramid zu fassen.

Man lässt 3 g Nitril unter Umrühren in die vierfache Menge durch Eis gekühlter, concentrirter Schwefelsäure eintropfen, wobei eine

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXIII, 2493.

bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet. Das dunkelbraune, in der Kälte syrupartige Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, die überschüssige Schwefelsäure durch kohleisuren Baryt abgestumpft, und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung zur Trockne eingedampft. Die neue Substanz krystallisirte in schimmelpilzähnlichen Aggregaten feiner Nadelchen, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 152° schmolzen, und bestand aus

γ -Thiodibutyramid, $S(CH_2CH_2CH_2CONH_2)_2$.

Ber. für $C_8H_{16}N_2O_2S$		Gefunden	
N	13.72	14.28	— pCt.
S	15.19	—	15.25 »

Die aus dem oben beschriebenen Amid oder aus dem Nitril durch Verseifung erhaltliche Thiodibuttersäure lässt sich durch Oxydation in die

γ -Sulfondibuttersäure, $SO_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$,

überführen, indem man die durch Natriumcarbonat genau neutralisirte Lösung mit fünfprocentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Salzsäure fällt dann aus der filtrirten Flüssigkeit eine voluminöse Masse, die aus der kochenden salzsauren Lösung in grossen, atlasglänzenden Blättern krystallisirt:

Ber. für $C_8H_{14}O_6S$		Gefunden	
C	40.32	39.96	— pCt.
H	5.88	6.21	— »
S	13.44	—	13.82 »

Das Silbersalz scheidet sich aus der neutralen ammoniakalischen Lösung als gallertartige Masse und nimmt beim Kochen krystallinische Beschaffenheit an:

Ber. für $C_8H_{12}SO_6Ag_2$		Gefunden	
Ag	47.78	47.89	pCt.

2. Natriummalonsäureester und γ -Chlorbutyronitril.

1.9 g metallisches Natrium werden in 20 ccm absolutem Alkohol in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gelöst, alsdann fügt man 16.3 g Malonsäureester und endlich 9.5 g γ -Chlorbutyronitril hinzu und erhitzt das Ganze 3 Stunden auf dem Wasserbad. Destillirt man nun mit Wasserdampf, so geht unverändert gebliebenes Nitril in die Vorlage über, während sich im Destillationsgefäss ein hellgelbes Oel absondert (2.7 g). Nach dem Ausschütteln mit Aether und zweimaligem Fractioniren stellt es eine bei 290—295° bei gewöhnlichem Barometerstand siedende wasserklare Flüssigkeit dar. Eine Kohlenstoffbestimmung ergab die auf

γ -Cyanpropylmalonsäurediäthylester,
 $\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : (\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$,

stimmenden Werthe.

Ber. für $\text{C}_{11} \text{H}_{17} \text{NO}_4$	Gefunden
C 58.14	57.90 pCt.
H 7.48	7.86 »

3. Anilin und γ -Chlorbutyronitril.

10 g γ -Chlorbutyronitril werden mit 30 g Anilin etwa 2 Stunden im Wasserbade am Luftkühler erhitzt. Die tiefroth gefärbte Flüssigkeit wird durch Destillation mit Wasserdampf vom Anilin befreit. Die rückständige klare, hellgelbe Lösung enthält dann das salzsaure Salz einer neuen Base. Das Platinsalz derselben fällt in schönen Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 191° unter Zersetzung schmelzen und das Chlorplatinat des

γ -Anilidobutyronitrils, $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CN}$,

darstellen:

Ber. für $\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{N}_2 \cdot \text{H}_2 \text{PtCl}_6$	Gefunden
C 32.89	33.00 — pCt.
H 3.56	3.71 — »
Pt 26.63	— 26.90 »

Die Analyse des aus dem reinen Platinsalz dargestellten Pikrates ergab:

Ber. für $\text{C}_{16} \text{H}_{15} \text{N}_5 \text{O}_7$	Gefunden
N 17.99	18.57 pCt.

4. γ -Chlorbutyronitril und Piperidin.

40 g Piperidin wurden in einem Rundkolben am Rückflusskühler portionsweise mit 48.6 g γ -Chlorbutyronitril unter Eiskühlung versetzt und jedesmal kräftig durchgeschüttelt. Die durch Destillation mit Wasserdampf von Piperidin und unverändertem Nitril befreite Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Kalilauge ein Oel, welches bei $241-45^\circ$ destillirte und sich als

γ -Piperidylbutyronitril, $\text{C}_5 \text{H}_{10} \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CN}$,

erwies. Die Analyse des Platinsalzes (Schmp. $171-72^\circ$) dieser Base ergab nämlich:

Ber. für $[(\text{C}_9 \text{H}_{16} \text{N}_2) \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 27.26	27.25 pCt.,

die Analyse des Pikrates (Schmp. $113-15^\circ$):

Ber. für $(\text{C}_9 \text{H}_{16} \text{N}_2) \text{C}_6 \text{H}_3 \text{N}_3 \text{O}_7$	Gefunden
N 18.37	18.54 pCt.

a) Verseifung des γ -Piperidylbutyronitrils. 3 g des Nitrils werden in 15 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19) gelöst und im Einschussrohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten des Rohrinhalt krystallisiert Salmiak aus. Man verjagt die Salzsäure, fügt dann Wasser hinzu und vertreibt durch längeres Kochen mit überschüssigem Baryumcarbonat das Ammoniak. Dann wird filtrirt, das Filtrat durch die gerade hinreichende Menge Schwefelsäure vom Baryt befreit und eingedampft, worauf beim Einengen salzsaure γ -Piperidylbuttersäure, $C_9H_{10}N \cdot (CH_2)_3CO_2H$, HCl zurückbleibt. Dies Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und schießt aus wenig absolutem Alkohol in Nadelchen an:

	Ber. für $(C_9H_{17}NO_2)HCl$	Gefunden
Cl	17.10	17.02 pCt.

Das Pikrat der Säure, $C_9H_{17}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 158°), ergab: 14.8 pCt.; ber. für $C_{15}H_{20}N_4O_9$: 14 pCt. Stickstoff. Die freie Säure wird aus dem Chlorhydrat mittels Silberoxydes u. s. w. als ölige, krystallinisch erstarrende, sehr wasserlösliche Masse erhalten.

b) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf γ -Piperidylbutyronitril. Zu einer Lösung von 10 g Nitril in 270 g absolutem Alkohol, die sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand, gab ich allmählich 20 g Natriumscheiben. Nachdem das Metall in Lösung gegangen, wurde der Alkohol verjagt und die auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Oelschicht mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung gab an Salzsäure

δ -Piperidylbutylamin, $C_9H_{10}N \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$,

ab, welches bei 225° und 743 mm Druck siedet:

	Ber. für $C_9H_{20}N_2$	Gefunden
C	69.23	68.97 pCt.
H	12.82	13.42 "

Die Base verwandelt sich an der Luft in ein krystallinisches Carbonat. Ihr Platinsalz krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

	Ber. für $[(C_9H_{20}N_2)_2HCl]PtCl_4$	Gefunden
Pt	34.39	34.15 34.31 pCt.

5. Alkoholisches Schwefelammonium und γ -Phenoxybutyronitril¹⁾.

Wird eine Lösung von 20 g Nitril in etwa 160 ccm 5procentigem alkoholischen Ammoniak mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann auf 100° erhitzt, so erhält man nach dem Verjagen des Alkohols zwei

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte XXIV, 3231.

Producte, die sich durch Aether trennen lassen. Die in Aether lösliche Hauptmenge (23 g), welche aus Wasser in prachtvollen, zolllangen Nadeln krystallisirt, besteht aus

γ -Phenoxybutyrothiamid, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_3 \cdot CS \cdot NH_2$.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NSO$		Gefunden		
C	61.53	61.09	—	—	pCt.
H	6.66	6.69	—	—	»
S	16.41	—	16.19	—	»
N	7.18	—	—	7.26	»

Der in Aether unlösliche Theil (2 g) krystallisirt aus wenig heissem Wasser in Nadeln (1 g), beginnt bei 168° sich zu bräunen, schmilzt bei 176° unter vollständiger Zersetzung und besteht den Analysen und Reactionen zufolge aus dem

Thiosulfat des Phenoxybutyramidins,



	Ber. für $C_{20}H_{30}N_4O_5S_2$		Gefunden		
C	51.06	51.04	—	—	pCt.
H	6.40	6.59	—	—	«
S	13.61	—	13.74	—	»
N	11.91	—	—	11.81	»

Bereits vor längerer Zeit¹⁾ hat Bernthsen in ähnlicher Weise aus Benzylcyanid das Thiosulfat des Phenylacetamidins erhalten.

Die aus dem neuen Thiosulfat durch Natronlauge abscheidbare Base bildet silberglänzende Blättchen; sie wurde in das Chloroplatinat verwandelt, welches aus Wasser in Nadeln anschoss, und bei der Analyse ergab:

25.34 pCt. Pt; ber. für $[C_{10}H_{15}N_2OCl]_2PtCl_4$: 25.10 pCt. Pt.

6) Spaltung des δ -Phenoxybutylamins mit Bromwasserstoffsäure.

Das schon oben erwähnte γ -Phenoxybutyronitril lässt sich leicht in δ -Phenoxybutylamin, δ -Chlorbutylamin, Pyrrolidin überführen²⁾. Zur Darstellung des entsprechenden δ -Brombutylamins, welches ebenfalls Pyrrolidin liefern müsste, wurden 6 g bromwasserstoffsaures δ -Phenoxybutylamin mit 20 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure vier bis fünf Stunden auf 150° im Rohr erhitzt. Das Reactionsproduct ergab nach völligem Verdunsten auf dem Wasserbade das Bromhydrat der bromirten Base als hygroskopische Krystall-

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 292.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XXIV, 3234.

masse, aus welcher einerseits durch Destillation mit Kalilauge Pyrolidin, andererseits durch fractionirte Fällung mit Pikrinsäure das

Pikrat des δ -Brombutylamins, $(\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{BrO}_7$	Gefunden
Br 20.99	20.61 pCt.
N 14.70	15.13 »

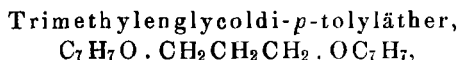
in Blättchen vom Schmelzpunkt 105° gewonnen werden konnte.

II. Ueberführung des Trimethylenchlorobromids in ε -Bromamylamin.

Zur Darstellung des ε -Bromamylamins habe ich im Wesentlichen denselben Weg eingeschlagen, auf welchem S. Gabriel (S. 415) zum ε -Chloramylamin gelangt ist.

1. Trimethylenchlorobromid und *p*-Kresolnatrium. Zu einer Lösung von 10.6 g Natrium in 120 ccm Alkohol werden 50 g *p*-Kresol gegeben und 82 g Trimethylenchlorobromid hinzugefügt. Nach etwa dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet, und geht das durch Wasser abgeschiedene Oel, welches im Wesentlichen aus γ -Chlorpropyl-*p*-tolyläther $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ besteht, bei der Destillation von 252 — 260° bei 754 mm Barometerstand über.

In der über 300° siedenden Fraction ist



enthalten (5 g), welcher aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 94° anschießt.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Gefunden
C 79.68	79.37 pCt.
H 7.81	7.99 »

2. γ -Chlorpropyl-*p*-tolyläther und Natriummalonester. 4.12 g Natrium wurden in 66 g absolutem Alkohol gelöst, mit 28.8 g Malonester gemischt und alsdann mit 33 g γ -Chlorpropyl-*p*-tolyläther versetzt. Nach elfstündigem Kochen waren 90 pCt. des vorhandenen Natriums umgesetzt und 37 g eines Oels, welches im Wesentlichen aus γ -*p*-Kresoxypropylmalonester, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ bestand, entstanden; als ich nämlich das Product mit einer Mischung von 35 ccm Kalilauge (30 pCt.) und 140 ccm Alkohol ca. zwanzig Minuten auf dem Wasserbade erhitzte, lieferte die eingedampfte Lösung das Kaliumsalz der

γ -*p*-Kresoxypropylmalonsäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{COOH})_2$,

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$	Gefunden
C 61.90	61.74 pCt.
H 6.34	6.51 »

Die Säure lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 116—119°.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

Ber. für $C_{13}H_{14}O_5Ag_2$	Gefunden
Ag 46.35	45.95 pCt.

Bei der Bereitung des Kaliumsalzes trat als Nebenproduct eine alkaliunlösliche Substanz auf, welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 52° anschoß und deren Natur angesichts der geringen Ausbeute nicht aufgeklärt werden konnte. (Gefunden C = 81.09, 80.44; H = 8.21, 8.10 pCt.)

3. Zerfall der γ -*p*-Kresoxypropylmalonsäure in der Hitze. Erhitzt man die Säure bis zum Aufhören der Gasentwicklung, so verbleibt eine braune Krystallmasse, die fast völlig bei 325° destillirt, in der Vorlage zu einem festen Kuchen erstarrt und alsdann, aus warmem Benzol umkrystallisirt, bei 96° schmilzt; der Körper ist

δ -*p*-Kresoxyvaleriansäure, $C_7H_7O \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH$.

Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$	Gefunden	
C 69.23	68.93	68.97 pCt.
H 7.69	7.65	7.77 »

4 g der durch Kohlensäureabspaltung erhaltenen Säure wurden mit der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid im Oelbad erwärmt, das entstandene Säurechlorid durch Erhitzen vom Phosphoroxychlorid befreit und in überschüssige, verdünnte Ammoniaklösung eingegossen; dabei fielen voluminöse Flocken aus, die beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, verfilzte Nadeln von

δ -*p*-Kresoxyvaleramid, $C_7H_7O \cdot (CH_2)_4CONH_2$,

ergaben (Schmp. 152°):

Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden
N 7.33	7.21 pCt.

Die Hauptmenge der rohen δ -*p*-Kresovaleriansäure (14.7 g) wurde durch Destilliren mit Bleirhodanat (22 g) in das entsprechende Säurenitril übergeführt. Das hierbei erhaltene zwischen 296—310° siedende Product (7.8 g) war nach dem Schütteln mit Natronlauge für die folgende Umwandlung rein genug.

4. Reduction des δ -*p*-Kresoxyvaleronitrils. Zu der Lösung von 7.8 g Nitril in 250 g absolutem Alkohol giebt man nach und nach 15.7 g Natriumscheiben. Nachdem der Alkohol mit Dampf abgeblasen ist, verbleibt im Destillationsgefäß eine aufschwimmende ölige Base, die 5 g eines aus Alkohol schön krystallisirenden salzsäuren Salzes (Schmp. 188°) liefert. Die Analyse desselben und des Platinsalzes bewiesen, dass das erwartete

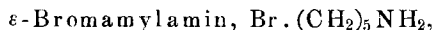
ϵ -*p*-Kresoxyamylamin, $C_7H_7O \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$,
entstanden war:

Ber. für $C_{12}H_{19}NO \cdot HCl$	Gefunden
Cl 15.46	15.82 pCt.

Das Platinsalz fällt in mikroskopischen Nadelchen aus, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen:

Ber. für $(C_{12}H_{19}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.45	24.51 pCt.

5. Spaltung des ϵ -*p*-Kresoxyamylamins mit Bromwasserstoffsäure. 4 g des bromwasserstoffsäuren ϵ -*p*-Kresoxyamylamins wurden der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure bei 150° im Druckrohr fünf Stunden lang ausgesetzt. Die braunrothe, filtrirte Lösung des Reactionsproductes wurde auf dem Wasserbade völlig eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen und mit $\frac{1}{10}$ normalem Natriumpikrat fractionirt gefällt; dabei schied sich anfangs ein zähes, dunkles Gerinnsel, schliesslich ein rein gelbes Salz in hübschen Blättchen aus. Letzteres löst sich in heissem Wasser, in welchem es zuerst zu einem hellgelben Oel zusammenschmilzt, allmählich auf und krytallisirt daraus in schönen Nadeln. Das nunmehr analysenreine Salz schmilzt unter vorherigem Sintern bei $108-110^{\circ}$. Es ist pikrinsaures



wie die nachstehenden Analysen zeigen:

Ber. für $C_{11}H_{15}N_4O_7Br$	Gefunden
C 33.41	33.59 — pCt.
H 3.79	3.83 — »
Br 20.25	— 20.24 »

Die Bildung von Piperidin, welche schon Gabriel bei der Einwirkung von überschüssiger Kalilauge auf ϵ -Chloramylamin festgestellt hat, konnte auch bei gleicher Behandlung des vorliegenden ϵ -Bromamylamins unzweifelhaft nachgewiesen werden.