

Behandlung des salzsauren Betaïnäthylesters mit feuchtem Silberoxyd.

Es gelingt nicht, aus dem salzsauren Salz durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd den freien Ester herzustellen. Wie schon Hofmann beim salzsauren Triäthylglykocolläthylester in gleicher Weise zu beobachten Gelegenheit hatte, tritt nämlich ausser dem Ersatz des Chlors durch die Hydroxylgruppe, eine Verseifung des Esters ein. Es wurde also auch auf diese Weise salzsaures Betain erhalten, das durch die Analyse seines Chloroplatinates identificirt wurde.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Professor Seubert für das überaus freundliche Entgegenkommen, mit welchem derselbe mir die Hilfsmittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Danzig-Langfuhr.

28. J. v. Braun und A. Steindorff:

Zur Kenntniss der ϵ -Halogenderivate des Amylamins und einiger ihrer Umwandlungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. December 1904.)

Die Benzoylverbindung des ϵ -Chloramylamins, $C_6H_5CO.NH.(CH_2)_5.Cl$, welche nach der von dem Einen von uns entdeckten Methode¹⁾ zu einem ausserordentlich leicht zugänglichen Körper geworden ist, lässt sich — im Gegensatz zum leicht veränderlichen ϵ -Chloramylamin selbst — für eine ganze Reihe von Synthesen genau so wie ein gewöhnliches Halogenalkyl verwenden: denn dank der Anwesenheit des Benzoylrestes in der Amidogruppe ist dieser Letzteren die active, basische Natur genommen und der ganzen Verbindung ein vollkommen indifferenten Charakter aufgeprägt; in ihrer Reactionsfähigkeit stellt sich die Benzoylverbindung dem Amylchlorid und dessen Homologen zur Seite. Genau so wie in einem einfachen Chloralkyl lässt sich in dem Benzoyl- ϵ -chloramylamin das Chlor gegen basische Reste ($.NH.R$, $.NR_2$), Alkoxygruppen ($.OR$), die Reste CN der Blausäure, $CH(CO_2R)_2$, des Malonsäureesters u. s. w. austauschen.

Indessen vollziehen sich, wie der Eine von uns bereits vor einiger Zeit festgestellt hat, die meisten dieser Umsetzungen langsam, z. Th. auch mit wenig befriedigender Ausbeute, ganz entsprechend der

¹⁾ Diese Berichte 37. 2916 [1904].

Trägheit, mit welcher sich häufig ein primär an den Kohlenstoff gebundenes Chloratom umsetzt. Wir haben uns daher, bevor wir an ein eingehenderes Studium der erwähnten Condensationsproducte gingen, die Frage vorgelegt, ob es nicht möglich sei, die chemisch reaktionsfähigeren Analoga des Benzoyl- ϵ -chloramylamins — das Benzoyl- ϵ -bromamylamin, $C_6H_5CO.NH.[CH_2]_5.Br$, und das Benzoyl- ϵ -jodamylamin, $C_6H_5CO.NH.[CH_2]_5.J$ — zu gewinnen, und es ist uns, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, gelungen, dieses Ziel zu erreichen.

Für die Darstellung des Benzoylderivats des durch die Versuche von Blank¹⁾ bereits bekannten, recht schwer zugänglichen ϵ -Bromamylamins schien von vornherein ein leicht gangbarer Weg zur Verfügung zu stehen: denn es war vorauszusehen, dass, wenn Benzoylpiperidin durch Phosphorpentabromid bei höherer Temperatur genau so in Dibrompentan und Benzonitril gespalten wird²⁾:



wie durch Phosphorpentachlorid in Dichlorpentan und Benzonitril, es bei niederer Temperatur das gebromte Analogon des Benzoyl- ϵ -chloramylamins liefern müsste:



Dies trifft auch zu; für die Darstellung des Benzoyl- ϵ -Bromamylamins erwies sich aber dieser Weg als ungeeignet: schmilzt man nämlich Phosphorpentabromid und Benzoylpiperidin zusammen, erwärmt die Schmelze auf etwa 120^o und giesst auf Eis, so erhält man ein Oel, aus welchem zwar das gewünschte Bromproduct isolirt werden kann, jedoch in schlechter Ausbeute und unreiner Form. Durch passende Variation der Zeitdauer der Erwärmung und der Temperatur würden sich vielleicht bei lange fortgesetzten Versuchen genaue Bedingungen ausfindig machen lassen, unter denen eine glatte, einheitliche Aufspaltung des Piperidiringes zum gewünschten, gebromten Amylaminderivat erfolgt; wir haben indessen für's erste auf diese Versuche verzichtet, da wir in dem folgenden Verfahren einen allerdings weiteren Weg fanden, auf dem man zum reinen ϵ -Bromamylamin und dessen Benzoylderivat gelangen kann.

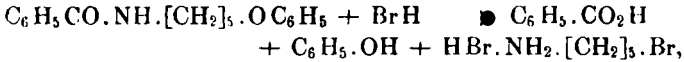
Zu den Reactionen des Benzoyl- ϵ -chloramylamins, welche verhältnissmässig glatt und schnell verlaufen, gehört seine Umsetzung mit Natriumalkylaten, $NaOR$, welche zu Benzoylverbindungen der bei anderer Gelegenheit zu beschreibenden, primären Aetherbasen $NH_2.[CH_2]_5.OR$ führt:



¹⁾ Diese Berichte 25, 3047 [1892].

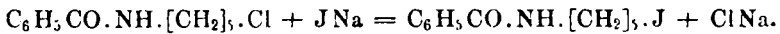
²⁾ Braun, diese Berichte 37, 3210 [1904].

Wird das mit Phenolnatrium entstehende Product $C_6H_5CO.NH.[CH_2]_5.OC_6H_5$ mit Bromwasserstoffsäure behandelt, so geht es unter Abspaltung von Benzoëssäure und Phenol in bromwasserstoffsaures ϵ -Bromamylamin über:



und aus diesem lässt sich durch Benzoylirung sehr leicht die Benzoylverbindung gewinnen.

Für die Gewinnung des ϵ -Jodamylamins und seines Benzoylderivats kann man selbstverständlich denselben Weg einschlagen; viel einfacher indessen ist die folgende Methode, bei welcher der Umweg über das ϵ -Phenoxyamylaminderivat vermieden wird. Kocht man Benzoyl- ϵ -chloramylamin in absolut-alkoholischer Lösung mit Jodnatrium, so findet ein gegenseitiger Austausch der Halogene statt, im Sinne der Gleichung:



Wenn auch die Reaction selbst bei Anwendung von überschüssigem Jodnatrium nicht ganz vollständig verläuft, so lässt sich doch das Jodproduct dank der Verschiedenheit in den Löslichkeiten vom Chlorproduct vollständig trennen und spielend leicht in grösseren Mengen rein gewinnen. Durch Spaltung mit Jodwasserstoffsäure liefert es das noch unbekanntes ϵ -Jodamylamin.

Benzoyl- ϵ -Phenoxyamylamin, $C_6H_5CO.NH.[CH_2]_5.OC_6H_5$.

Bringt man Benzoyl- ϵ -chloramylamin mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenol und 1 Atomgew. Natrium zusammen, so erfolgt in der Kälte keine wahrnehmbare Reaction. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt jedoch nach kurzer Zeit die Abscheidung von Chlornatrium, während sich die Flüssigkeit schwach gelb färbt. Man kocht so lange, bis eine durch Wasser abgeschiedene Probe sich als chlorfrei oder nur schwach chlorhaltig erweist — bei Verarbeitung grösserer Mengen ist hierzu allerdings tagelanges Kochen nothwendig — und treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab. Es hinterbleibt im Rückstand ein gelblich gefärbtes Oel, welches beim Erkalten — je nach der kürzeren oder längeren Dauer der stattgefundenen Umsetzung, d. h. je nach dem grösseren oder kleineren Gehalt an unverändertem Benzoyl- ϵ -chloramylamin entweder sehr langsam — zuweilen auch garnicht — oder sofort erstarrt. Im ersteren Fall ist die Operation zu früh unterbrochen worden und wird zweckmässig mit einer neuen Menge Phenol wiederholt.

Das auf Thon abgepresste, rohe Benzoyl- ϵ -phenoxyamylamin wird zur Reinigung zunächst, nachdem es trocken geworden ist, fein zerrieben, mit nicht zu viel Aether übergossen und einige Minuten erwärmt. Dabei geht das etwa noch vorhandene Chlorproduct in Lösung, während die Phenoxyverbindung, welche in Aether auch in der

Wärme wenig löslich ist, nur in geringer Menge vom Aether aufgenommen wird. Man kühlt gut ab, saugt die weisse, feste Masse ab, löst in heissem Alkohol und setzt dasselbe Volumen heissen Wassers hinzu. Beim Erkalten scheidet sich die chlorfreie Benzoylverbindung in glänzenden Krystallblättern vom Schmp. 89° ab. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten ein — meist nicht fest werdendes — öliges Gemenge der Chlor- und der Phenoxy-Verbindung, in der Regel in so geringer Menge, dass sich eine Aufarbeitung nicht lohnt. Die Ausbeute an dem reinen Product beträgt gegen 80 pCt. der Theorie.

0.1199 g Sbst.: 0.3340 g CO_2 , 0.0783 g H_2O . — 0.2287 g Sbst.: 10.1 ccm N (14° , 746 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ber. C 76.27, H 7.47, N 4.95.

Gef. » 75.97, » 7.39, » 5.10.

Das Benzoyl- ϵ -phenoxyamylamin — die Benzoylverbindung der von Gabriel¹⁾ vor längerer Zeit dargestellten Aetherbase, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$, löst sich leicht in heissem Alkohol, schwieriger in kaltem, sehr schwer in kaltem Aether und Ligroin.

ϵ Brom-amylamin, Br. $[\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$.

Zur Ablösung des Benzoësäure- und des Phenol-Restes mit Hilfe von Bromwasserstoff erwärmt man das Benzoylphenoxyamylamin mit der dreifachen Menge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 4 Stunden lang im Rohr auf 150° .

Der in eine rothe, von einem Krystallbrei durchsetzte, intensiv nach Phenol riechende Flüssigkeit verwandelte Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, stark eingeeengt, ausgeäthert und durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade vollkommen eingedunstet. Es hinterbleibt ein rother, zäher Syrup, der auch bei längerem Verweilen im Exsiccator nicht fest wird. Aus dem offenbar noch stark verunreinigten Bromhydrat des ϵ -Bromamylamins wurde zuerst versucht, durch fractionirte Fällung mit Pikrinsäure das von Blank (l. c.) bereits erhaltene Pikrat der Base zu isoliren. Indessen führte dieser Weg nicht zum Ziel. Setzt man zu der dunkelrothen, wässrigen Lösung des erwähnten Verdampfungsrückstandes verdünnte ($1/10$ -norm.) Natriumpikratlösung, so fällt zuerst ein schwarzer, harziger Körper aus. Die filtrirte, hellroth gefärbte Flüssigkeit liefert auf weiteren Zusatz von Natriumpikrat hellere, erst röthliche, dann dunkelgelbe Fällungen, die jedoch auch zähflüssig sind, und erst zum Schluss, nachdem die Lösung eine rein gelbe Farbe angenommen hat, scheidet sich in sehr geringer Menge ein festes, gelbes Product ab, welches, wie es scheint, mit dem von Blank beschriebenen Pikrat identisch ist.

Bei der geringen Menge dieses Products wurde jedoch auf eine Reinigung der Base durch das Pikrat hindurch verzichtet, vielmehr

¹⁾ Diese Berichte 25, 419 [1892].

der folgende Weg eingeschlagen. Die braunrothe Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes wird zunächst mit wenig Natriumpikrat von der Hauptmenge der Verunreinigungen befreit; man hört mit dem Zusatz von Natriumpikrat auf, sobald die Lösung eine hellrothe Farbe angenommen hat, filtrirt vom abgeschiedenen Harz, kühlt sehr stark ab und setzt durch gut gekühlte Kalilauge die gebromte Base in Freiheit. Die alkalische Lösung wird gut ausgeäthert und der ätherischen Schicht durch kalte Salzsäure die Base wieder entzogen.

Nach dem Verjagen des in der sauren Flüssigkeit gelösten Aethers durch einen Luftstrom erhält man eine klare, nur schwach gefärbte Lösung des salzsauren ε -Bromamylamins, welches, wie die Untersuchung des Platinsalzes und Benzoylderivats zeigt, fast ganz rein ist.

Mit Alkali scheidet die saure Lösung das freie Bromamylamin als schwach basisch riechendes Oel ab, welches beim Erwärmen der alkalischen Flüssigkeit in der bereits bekannten Weise¹⁾ unter Piperidinbildung in Lösung geht. Mit Platinchlorid scheidet die salzsaure Lösung einen voluminösen, roth-gelben Niederschlag ab, der sich leicht in heissem Wasser löst, sich in feinkrystallinischer Form abscheidet und nach dem Trocknen bei 205°, also tiefer als die analoge Verbindung des ε Chloramylamins²⁾, unter Zersetzung schmilzt.

0.1745 g Sbst.: 0.0470 g Pt.

(Br. $[\text{CH}_2]_5$.NH₂.HCl)₂.PtCl₄. Ber. Pt 27.29. Gef. Pt 26.92.

Schüttelt man die gut gekühlte, mit Alkali versetzte Lösung des Bromamylaminsalzes mit Benzoylchlorid, so resultirt das

Benzoyl- ε -bromamylamin, C₆H₅CO.NH.[CH₂]₅.Br.

Dasselbe scheidet sich auch bei sorgfältiger Kühlung in halbfester Form ab und nimmt auch bei längerem Stehen keine feste Consistenz an. Man nimmt — da man durch Abpressen auf Thon zu viel verlieren würde — das Product mit Aether auf, trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium, verdunstet den grössten Theil des Aethers und setzt trocknen Petroläther zu. Der erste Zusatz hat die Abscheidung einer geringen, etwas öligen Masse zur Folge; man giesst ab und setzt unter starker Abkühlung eine weitere Menge zu, bis die abgeschiedene, schneeweisse Krystallmasse des gefällten Benzoylkörpers sich nicht mehr vermehrt. Man saugt ab und wiederholt die Fällung, wobei man ein analysenreines Product erhält.

¹⁾ Vergl. Blank, loc. cit.

²⁾ J. v. Braun, diese Berichte 37, 2918 [1904].

0.1034 g Sbst.: 5.2 ccm N (19°, 744 mm). — 0.1366 g Sbst.: 0.0941 g AgBr.

$C_6H_5CO.NH.[CH_2]_5.Br.$ Ber. N 5.20, Br 29.62.
Gef. » 5.34, » 29.31.

Das Benzoyl- ϵ -bromamylamin schmilzt etwas tiefer als die Benzoylverbindung des Chloramylamins (bei 59–61°), löst sich in Alkohol und Aether ebenso leicht wie diese, wird aber aus der Lösung in Aether durch Ligroin, wie es scheint, leichter und vollständiger ausgefällt.

Benzoyl- ϵ -jodamylamin, $C_6H_5CO.NH.[CH_2]_5.J.$

Erwärmt man Benzoyl- ϵ -chloramylamin in alkoholischer Lösung mit Jodnatrium (etwas mehr als 1 Mol.-Gewicht), so tritt alsbald eine Trübung der klaren Flüssigkeit und Abscheidung von feinpulvrigem Kochsalz ein. Nach mehrstündigem Erwärmen beträgt die Menge des abgeschiedenen Chlornatriums etwa $\frac{5}{6}$ der Theorie und vermehrt sich von da ab nur sehr langsam; da ferner bei längerem Kochen eine Rothfärbung der Flüssigkeit und wie es scheint, geringe Jodoformbildung erfolgt, so unterbricht man zweckmässig das Erwärmen, nachdem $\frac{4}{5}$ – $\frac{5}{6}$ der berechneten Menge Chlornatrium sich abgesetzt haben, destillirt den grössten Theil des Alkohols ab und setzt zu dem Rückstand Wasser und eine kleine Menge Alkali. Es scheidet sich ein bräunlich gefärbtes Oel ab, welches sehr schnell fest wird. Man verreibt das Product auf Thon, löst, nachdem es trocken geworden ist, in der zur Lösung ausreichenden Menge kochenden Aethers und lässt erkalten. Dabei scheidet sich der grösste Theil des gebildeten Benzoyl- ϵ -jodamylamins (60–70 pCt.) in wohlausgebildeten, langen, derben Prismen ab, die bereits das reine Product darstellen. Aus der Lauge kann durch langsames Verdunstenlassen oder Zusatz von etwas Petroläther, eine weitere Quantität des noch fast ganz reinen Jodproductes abgeschieden werden. Das Filtrat liefert schliesslich auf Zusatz von überschüssigem Ligroin den Rest der gejo-dierten Benzoylverbindung vermennt mit dem nicht umgesetzten Benzoyl- ϵ -chloramylamin, und einer geringen Menge eines gelben Oeles. Man kann dieses Gemenge, welches keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt, zweckmässig mit einer weiteren Menge Benzoyl- ϵ -chloramylamin auf die Jodverbindung verarbeiten.

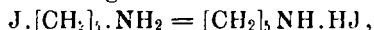
Der Schmelzpunkt des reinen Benzoylderivats des ϵ -Jodamylamins liegt noch tiefer als der der entsprechenden Bromverbindung, nämlich bei 54–55°. Der Körper löst sich genau wie die Chlor- und Brom-Verbindung, sehr leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform u. s. w., schwer in kaltem Aether, fast garnicht in Ligroin.

0.1826 g Sbst.: 7.8 ccm N (13°, 736 mm). — 0.2140 g Sbst.: 0.1598 g AgJ.

$C_6H_5CO.NH.[CH_2]_5.J.$ Ber. N 4.43, J 40.01.
Gef. » 4.88, » 40.32.

ε -Jod-amylamin, $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{J}$.

Erwärmt man das gejodete Benzoylproduct mit der dreifachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) mehrere Stunden auf 150° , so findet eine glatte Abspaltung der Benzoylgruppe statt. Der dunkelbraun gefärbte, von einem Krystallbrei durchsetzte Rohrinhalt wird am besten in derselben Weise, wie dies beim ε -Bromamylamin beschrieben worden ist, verarbeitet. Man löst in Wasser, filtrirt, dampft ein, nimmt den zurückbleibenden dunkelrothen Syrup mit Wasser auf, setzt unter sorgfältiger Kühlung Alkali zu, nimmt das abgeschiedene ε -Jodamylamin mit Aether auf und entzieht es dem Aether durch Salzsäure. Während die Verunreinigungen in dem dunkelgefärbten Aether zurückbleiben, erhält man eine fast farblose Lösung des salzsauren ε -Jodamylamins, in der die Gegenwart der Base durch folgende Reactionen nachgewiesen werden kann. Beim Schütteln mit Alkali und Benzoylchlorid wird das Benzoyl- ε -jodamylamin zurückgebildet. Mit Alkali scheidet die Lösung die jodhaltige, schwach basisch riechende Base ab; beim Erwärmen geht dieselbe unter Ringschluss in Lösung:



und es tritt der schärfere Geruch des Piperidins auf, welches u. a. durch das gut krystallisirende, bei 93° schmelzende Benzolsulfoderivat identificirt wurde. Setzt man zu der salzsauren Lösung Platinchlorid, so fällt das in heissem Wasser leicht lösliche Platindoppelsalz aus, welches beim Erkalten sich als undentlich krystallinische, dunkelrothbraune Masse abscheidet und nach dem Trocknen bei $189-190^\circ$ (also gleichfalls tiefer als das Platinsalz des Bromamylamins) schmilzt.

0.1883 g Sbst.: 0.0470 g Pt.

$(\text{J} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 24.10. Gef. Pt 23.87.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden, wie bereits erwähnt vor allem in der Absicht unternommen, bei einer Reihe von in Aussicht genommenen Synthesen das nicht genügend reactionsfähige Benzoyl- ε -chloramylamin durch die reactionsfähigeren anderen Halogenverbindungen zu ersetzen. Unsere Erwartung, dass das Benzoyl-brom- und das Benzoyl-jod-Amylamin sich für eine Reihe von Umsetzungen besser als das Benzoylchloramin eignen würden, hat sich in vollem Maasse bestätigt, und namentlich in dem so leicht zugänglichen Jodproduct fanden wir einen Körper, mit dessen Hülfe sich eine ganze Reihe von synthetischen Problemen mit grösster Leichtigkeit lösen lässt. Als Beispiel mögen folgende Fälle angeführt werden.

Benzoyl-piperidyl-cadaverin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$.

Während Benzoyl- ε -chloramylamin mit secundären Basen erst beim Erwärmen und auch da äusserst träge reagirt, findet die analoge

Reaction beim Jodamin bereits in der Kälte in sehr energischer Weise statt. Uebergiesst man beispielsweise das Jodproduct mit etwas überschüssigem Piperidin, so erfolgt sofort unter bedeutender Erwärmung Lösung; nachdem man noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt hat, versetzt man das dickflüssige, bräunlich gefärbte Oel mit Wasser und Alkali, treibt das Piperidin mit Wasserdampf ab, löst den zurückbleibenden, gelblich gefärbten, öligen Rückstand in verdünnter Salzsäure, äthert aus, und setzt nach dem Verjagen des Aethers aus der sauren Lösung unter Kühlung Alkali zu. Es scheidet sich in nahezu theoretischer Ausbeute das nach der Gleichung: $C_6H_5CO.NH.[CH_2]_5.J + NH < C_5H_{10} = C_6H_5CO.NH.[CH_2]_5.NC_5H_{10}.JH$ gebildete Benzoylderivat des Piperidylpentamethylendiamins als fester, weisser Körper ab, welcher sich garnicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in warmem, schwer in kaltem Ligroin löst und zur Reinigung am besten aus Ligroin umkrystallisirt wird. Er scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in gut ausgebildeten, glasglänzenden Krystallen vom Schmp. 74° ab. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung oder beim Verdünnen derselben mit Wasser erhält man die Verbindung stets als ein nur langsam erstarrendes Oel.

0.1689 g Subst.: 15.4 ccm N (13°, 731 mm).

$C_6H_5CO.NH.[CH_2]_5.NC_5H_{10}$. Ber. N 10.24. Gef. N 10.40.

Das Benzoylpiperidylpentamethylendiamin löst sich leicht in verdünnten Säuren; mit Goldchlorid liefert die salzsaure Lösung auch bei ziemlich grosser Verdünnung einen gelben Niederschlag von gummiartiger Consistenz, mit Platinchlorid hingegen fällt auch bei grosser Concentration kein Platindoppelsalz aus. Aus der ätherischen Lösung der Base scheidet Pikrinsäure das Pikrat als ein allmählich fest werdendes Oel ab, welches aus Alkohol-Aether (in Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich) oder aus heissem Wasser (worin es sich ziemlich schwer löst) in Form kleiner, gelber Kryställchen erhalten wird, die bei 104° schmelzen.

0.1693 g Subst.: 21 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{17}H_{26}N_2O.C_6H_5(NO_2)_3OH$. Ber. N 13.93. Gef. N 14.19.

Durch Spaltung mit Säuren wird aus dem Benzoylpiperidylcadaverin das primär-tertiäre Diamin, $NH_2[CH_2]_5.NC_5H_{10}$, gebildet, welches später im Zusammenhang mit anderen, auf analogem Wege dargestellten Cadaverinderivaten beschrieben werden soll.

ϵ -Benzoylamino- n -capronsäurenitril (Benzoyl- ϵ -leucinnitril),
 $C_6H_5CO.NH[CH_2]_5.CN$.

Dieselbe Verschiedenheit, die sich zwischen dem Benzoyl- ϵ -jod- und Benzoyl ϵ -chlor-Amylamin in ihrem Verhalten gegen Basen con-

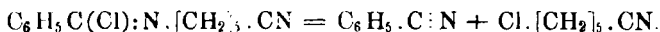
statiren lässt, lässt sich in ihrem Verhalten gegen Cyankalium beobachten. Die Chlorverbindung reagirt so träge, dass zur Umsetzung auch kleiner Mengen tagelanges Kochen nothwendig ist; in der Jodverbindung hingegen lässt sich das Jod ausserordentlich glatt und schnell gegen Cyan ersetzen. Man erwärmt die alkoholisch-wässrige Lösung von Cyankalium und Benzoyl- ϵ -jodamylamin auf dem Wasserbade, bis Wasser ein nahezu jodfreies Product abscheidet, destillirt dann den Alkohol ab, setzt kaltes Wasser zu und erhält so das neue Nitril als ein sehr schnell fest werdendes Oel. Der Körper ist zum Unterschied vom Benzoyljodamylamin in Aether, auch in heissem, sehr schwer löslich, wird hingegen in nicht unbedeutender Menge von heissem Wasser aufgenommen, löst sich spielend leicht in Alkohol, garnicht in Ligroin. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man ihn in Form schneeweisser, glänzender Blättchen vom Schmp. 95°. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe.

0.1042 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₆H₅CO.NH.[CH₂]₅.CN. Ber. C 72.15, H 7.42.

Gef. » 71.97, » 7.43.

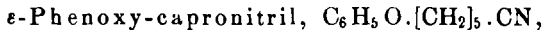
Die leicht zu bewerkstelligende Synthese des Benzoyl- ϵ -leucinitrils ist deshalb von Bedeutung, weil die Verbindung für eine ganze Reihe von weiteren Umsetzungen Verwendung finden kann; durch Verseifung entsteht, wie wir durch Vorversuche fanden, sehr glatt das ϵ -Leucin, NH₂. [CH₂]₅.CO₂H, ein noch spärlich untersuchter¹⁾, in mancher Hinsicht interessanter Körper; durch Reduction und Verseifung wird das gleichfalls nur wenig untersuchte²⁾ Hexamethyldiamin, NH₂. [CH₂]₆.NH₂, das höhere Homologe des Cadaverins, gebildet. Wichtiger als diese Umsetzungen, die zu immerhin bereits bekannten und auch auf anderen Wegen — wenn auch nicht ganz leicht — zugänglichen Körpern führen, schien uns das Verhalten des benzoilylirten Amidonitrils gegen Chlorphosphor zu sein, und mit uieser Reaction haben wir uns daher für's erste näher befasst. Wir gingen dabei von der Voraussetzung aus, dass das Benzoyl- ϵ -leucinitril als monoalkylylirtes Amid einer aromatischen Säure durch Phosphorpentachlorid in das Imidchlorid, C₆H₅.C(Cl):N.[CH₂]₅.CN, übergehen sollte, welches, bei höherer Temperatur der bekannten Imidchloridspaltung anheimfallend, ein Gemenge von Benzonitril und ϵ -Chlor-capronsäurenitril liefern müsste:



¹⁾ Vergl. Gabriel, diese Berichte 32. 1269 [1899]; Wallach, Ann. d. Chem. 312, 188 [1900].

²⁾ Curtius und Clemm, diese Berichte 29, 1167 [1896]; Solonina, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 28, 558.

Diese Voraussetzung trifft, wie sich herausstellte, vollkommen zu: wenn man ein molekulares Gemenge von Fünffachchlorphosphor und Benzoyl- ϵ -leucinnitril im Wasserbade erwärmt, so entsteht unter Salzsäureentwicklung eine braune Flüssigkeit, welche aus einem Gemenge von Phosphoroxychlorid und dem erwarteten Imidchlorid besteht: mit Wasser wird momentan die Benzoylverbindung zurückgebildet. Unterwirft man das Gemenge der Destillation, so geht zuerst Phosphoroxychlorid weg, das Thermometer steigt allmählich, und von 190° bis etwa 240° destillirt — unter Zurücklassung eines schwarz gefärbten Rückstandes — ein intensiv nach Benzonnitril riechendes, gelblich gefärbtes Oel über, welches zur Befreiung vom Phosphoroxychlorid mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein stark chlorhaltiges Oel, welches fast ohne Rückstand continuirlich von 200 — 245° als wasserhelle Flüssigkeit überging. Dass man es hier in der That mit dem erwarteten, durch Destillation nicht zu trennenden Gemenge der beiden Nitrile zu thun hat, wird schon durch die Siedetemperatur wahrscheinlich gemacht (Benzonnitril siedet bei 190° , und für das ϵ -Chlorcapronsäurenitril ist ein Siedepunkt in der Gegend von 240° zu erwarten, da β -Chlorpropionitril, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CN}$, bei 174° und γ -Chlorbutyronitril, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CN}$, bei 195° siedet); bewiesen wird es durch das Verhalten gegen Phenol in alkalischer Lösung. Mischt man die fragliche Flüssigkeit mit einer Lösung von Phenol und Natrium in Alkohol, so findet beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr bald Kochsalzabscheidung statt; wenn man nach beendeter Einwirkung Wasserdampf durch die Flüssigkeit durchbläst, so geht zuerst Benzonnitril mit über. Es hinterbleibt, wenn die Destillation nicht zu lange fortgesetzt wird, im Rückstand ein mit Wasserdampf nur schwer flüchtiges Oel, welches nach dem Erkalten erstarrt und sich als



erweist. Man presst den etwas gelblich gefärbten Krystallbrei, der sich spielend leicht in allen organischen Lösungsmitteln (ausser Ligoïn) löst, auf Thon und krystallisirt aus Aether-Ligoïn um. In reinem Zustande ist die Verbindung schneeweiss und schmilzt bei 36° .

0.1016 g Sbst.: 0.2836 g CO_2 , 0.0735 g H_2O . — 0.1160 g Sbst.: 7.6 ccm N (14° , 760 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$. Ber. C 76.15, H 7.93, N 7.42.

Gef. » 76.21, » 8.11, » 7.71.

Das ϵ -Phenoxy-capronitril ist das höhere Homologe des γ -Phenoxybutyronitrils, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CN}$, und δ -Phenoxyvaleronitrils, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CN}$, deren Kenntniss man den schönen Untersuchungen

Gabriel's und seiner Schüler¹⁾ verdankt, und seine Synthese eröffnet, da sich die Verbindung ihren niederen Homologen im chemischen Verhalten wohl unzweifelhaft zur Seite stellen wird, die Aussicht auf eine Lösung des folgenden Problems:

γ -Phenoxybutyro- und δ -Phenoxyvalero-Nitril gehen, wenn man die Cyangruppe reducirt und den Phenoxyrest durch Salzsäure abspaltet, quantitativ in die gechlorten Basen $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$ und $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$ über, die durch intramolekularen Ringschluss glatt Pyrrolidin, $[\text{CH}_2]_4 < \text{NH}$, resp. Piperidin, $[\text{CH}_2]_5 < \text{NH}$, liefern. Es ist wohl kaum zu zweifeln, dass das ε -Phenoxycapronitril in ganz analoger Weise das ζ -Chlorhexylanilin, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$, liefern wird, aus dem durch Ringschluss eine glatte Bildung des hochinteressanten Ringhomologen des Piperidins, $[\text{CH}_2]_6 < \text{NH}$, erwartet werden kann: denn die Existenzfähigkeit dieses Hexamethylenimins ist ja vor einigen Jahren von Wallach erwiesen worden, der es unter den Reductionsproducten des ε -Leucinlactams, $[\text{CH}_2]_5 < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{matrix}$, aufgefunden und bereits durch einige Salze charakterisirt hat²⁾. Wir hoffen, bald im Besitz einer genügenden Menge Ausgangsmaterial zu sein, um die hier angedeuteten Versuche in grösserem Maassstabe durchführen zu können.

29. J. v. Braun: Ueber α -Naphtoyl-tetrahydrochinolin und seine Aufspaltung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. December 1904.)

Die Benzoylverbindung des o - γ -Chlorpropylanilins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, lässt sich zwar nach dem unlängst von mir mitgetheilten Verfahren³⁾ (aus Benzoyltetrahydrochinolin und Phosphor-pentachlorid) auch in grösseren Mengen mit Leichtigkeit herstellen, unangenehm fällt indessen bei dem nicht ganz billigen Preis des Tetrahydrochinolins der Umstand in's Gewicht, dass die Ausbeute an der gechlorten Benzoylverbindung nur 50–60 pCt. der Theorie beträgt und somit beinahe die Hälfte der hydrirten Chinolinbase verloren geht. Ich habe daher in der Hoffnung, dass durch Einführung eines anderen Säurerestes eine bessere Ausnutzung der Base erreicht werden könne, eine Reihe von Versuchen mit anderen aromatischen Acylderivaten

¹⁾ Diese Berichte 24, 2640, 3231 [1891]; 25, 419 [1892].

²⁾ Ann. d. Chem. 324, 292 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 37, 2915 [1904].