

Endlich sprach ich die Ansicht aus, dass wohl alle niederen Organismen, welche gewöhnlichen Alkohol erzeugen, auch geringe Mengen höherer Alkohole hervorbringen könnten. Ein bis jetzt ausgeführter Versuch mit *Bacterium coli*, welches ja als Zuckervergäher bekannt ist, hat ergeben, dass bei der Destillation des vergohrenen Materials sich ein leichteres Oel ausschied, dessen Eigenschaften auf höhere Alkohole deuteten. Auch diese Erscheinung soll weiter geprüft werden; über die aus Kartoffeln gezüchteten Bacterien und ihre Producte hoffe ich baldigst berichten zu können.

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

Ueber einige Verbindungen der Pentamethylenreihe.

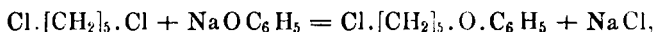
[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. Februar 1905.)

Zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurden wir durch eine Untersuchung geführt, über die wir zum Theil bereits kurz berichtet haben¹⁾ und deren Hauptziel die eventuelle Synthese des sieben-gliedrigen Hexamethylenimins, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}$, aus dem sechsgliedrigen Piperidin, $(\text{CH}_2)_5 > \text{NH}$, bildet. Wie wir festgestellt haben, lässt sich Piperidin durch Aufspaltung zum Benzoyl- ϵ -chloramylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Cl}$, Condensation dieses Letzteren mit Cyankalium, Destillation des Nitrils, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$, mit Chlorphosphor und schliesslich Condensation des dabei entstehenden gechlorten Nitrils, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$, mit Phenolnatrium in ϵ -Phenoxy-capronsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$, überführen, einen Körper, von dem erwartet werden kann, dass er — analog seinen niederen Homologen — sich in ζ -Phenoxy-hexylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$, ζ -Chlorhexylamin, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$, und schliesslich in Hexamethylenimin wird überführen lassen. Wir waren daher zunächst bestrebt, auf dem erwähnten Wege grössere Mengen des Nitrils der ϵ -Phenoxy-capronsäure darzustellen, stiessen aber bei diesen Versuchen auf unerwartete Schwierigkeiten. Es zeigte sich nämlich, dass die Destillation des Benzoyl- ϵ -leucinnitrils mit Phosphorpentachlorid, welche bei kleinen Mengen in einer recht glatten Weise verläuft, beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten einen wenig befriedigenden Verlauf nimmt und das ϵ -Chlorcapronsäurenitril in einer schlechten Ausbeute liefert; wir beschliessen in Folge dessen, zu versuchen, ob man nicht auf einem anderen Wege leichter in den Besitz des für die ge-

¹⁾ Diese Berichte 38, 169, 1905].

begleitet ist und mit relativ schlechten Ausbeuten (ca. 40 pCt. der Theorie) auch dann erfolgt, wenn der Dihalogenkörper in beträchtlichem Ueberschuss bei der Reaction zugegen ist. Wir waren daher angenehm überrascht durch die Wahrnehmung, dass in der Pentamethylenreihe die Reaction sich leichter so reguliren lässt, dass nur das eine Ende der Pentamethylenkette vom Phenolnatrium angegriffen wird: Dichlorpentan und Dibrompentan liefern zwar, wenn man sie in der nach der Gleichung,



berechneten Menge mit Phenolnatrium zusammenbringt, auch reichliche Mengen der Diphenoxylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Man braucht indessen die Quantität des Dihalogenkörpers nur um das anderthalbfache zu vergrössern, um die Bildung des Diphenyläthers sehr herabzudrücken und die des halogenhaltigen Aethers in die Höhe zu schrauben. Genauere, mit dem für unseren Zweck werthvolleren Dibrompentan angestellte Versuche ergaben, dass die unter diesen Bedingungen ausgeführte, sehr schnell verlaufende Reaction, wenn man sie noch einmal mit dem unverbrauchten Dibromkörper wiederholt, die Darstellung von ϵ -Bromamyl-phenyl-äther, $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in einer Ausbeute bis zu 60 pCt. der Theorie gestattet, und dass man hierfür nicht von reinem Dibrompentan auszugehen braucht, sondern eben so gut das leicht zu beschaffende Gemenge von Pentamethylen-dibromid und Benzocyanid verwenden kann, welches man durch Destillation des Benzoylpiperidins mit Bromphosphor erhält. Der gebromte Phenylamyläther reagirt zwar mit Cyankalium langsamer als der geodete Aether, immerhin aber so glatt, dass er eine sehr bequeme Synthese von ϵ -Phenoxycapronsäurenitril in grösseren Mengen gestattet.

Die mit Phenolnatrium ausgeführten Versuche haben uns noch nach einer anderen Richtung ein recht willkommenes Resultat geliefert. Die nach der Gleichung



zu erwartende Bildung des Pentamethylenglykoldiphenyläthers erfolgt zwar, wenn man die Reagentien in dem durch die Gleichung ausgedrückten Verhältniss zusammenbringt, nur langsam und unvollständig, lässt sich aber leicht befördern, wenn man das Phenol im Ueberschuss anwendet. Unter passend gewählten Bedingungen kann man leicht das bei der Destillation von Benzoylpiperidin mit Chlorphosphor entstehende Gemenge von Benzocyanid und Dichlorpentan in reinen Diphenyläther verwandeln, und das ist deshalb von Bedeutung, weil die Verbindung, wie ja erwartet werden konnte, bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren eine glatte Abspaltung der Phenoxyreste

unter Bildung von Pentamethyldihalogenverbindungen erleidet. Für die Darstellung von Dibrompentan scheint zwar die Methode — wenigstens soweit Versuche in kleinerem Maassstabe in Betracht kommen — vor dem Bromphosphorverfahren keine Vorzüge zu bieten; dagegen setzte sie uns in den Stand, auf leichte Weise das dritte 1,5-Dihalogenderivat des Pentans, das Pentamethyldijodid, $J.[CH_2]_5.J$, zu gewinnen, welches erst vor kurzem¹⁾ von Hamonet auf recht umständlichem, für die Darstellung grösserer Mengen wohl ungeeignetem Wege erhalten worden ist, aus Piperidin nach der Halogenphosphormethode selbstverständlich nicht gewonnen werden kann und aus Dichlorpentan durch Umsetzung mit Jodnatrium nur in schlechter Ausbeute und dazu in unreinem Zustande entsteht.

Wie zu erwarten war, ist das Dijodpentan noch reactionsfähiger als das Dibrompentan und wird sich für eine Reihe von Umsetzungen mit Vortheil verwenden lassen.

Pentamethylenglykol-diphenyläther, $C_6H_5.O.[CH_2]_5.O.C_6H_5$.

Bringt man Dichlor-, Dibrom- oder Dijod-Pentan mit Phenolnatrium zusammen, so bilden sich, ausser wenn man entweder das Phenol oder den Halogenkörper in sehr bedeutendem Ueberschusse anwendet, stets nebeneinander die α -halogenirten Amylphenyläther und die Diphenoxylverbindung, und es bleibt ein Theil der Ausgangsmaterialien unverändert zurück. Die Isolirung der Reactionsproducte und demnach die Bestimmung der Ausbeute an den einzelnen Körpern unter verschiedenen Arbeitsbedingungen ist nicht schwer, da Dichlor- und Dibrom-Pentan (mit Dijodpentan wurden keine genaueren Versuche angestellt) mit Wasserdampf leicht, die α -Halogenamyläther schwer und der Diphenyläther mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, und schliesslich das Phenol von den übrigen Verbindungen dank seiner Alkalilöslichkeit getrennt werden kann. Die zahlreichsten Versuche bezüglich der Ausbeute an Pentamethylenglykoldiphenyläther unter wechselnden Arbeitsbedingungen haben wir mit Dichlorpentan ausgeführt und z. B. gefunden, dass sich der Körper zu etwa 11 pCt. zum Diäther umsetzt, wenn man ihn (1 Mol.) mit einem Mol.-Gew. Phenolnatrium in etwa 10-procentiger alkoholischer Lösung bis zum Eintritt der neutralen Reaction kocht, dass die umgesetzte Menge auf 53 pCt. bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Phenol und bei 24-stündigem Kochen, auf etwa 70 pCt. bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. Phenol steigt und den Werth von 75 bis 80 pCt. erreicht, wenn man vier bis fünf Mol.-Gew. Phenolnatrium verwendet und etwa 30 Stunden lang kocht.

¹⁾ Compt. rend. 138, 1609 [1904].

Für die Darstellung des Aethers ist es selbstverständlich nicht notwendig, von reinem Dichlorpentan auszugehen; man kann vielmehr mit demselben Erfolg dasjenige annähernd äquimolekulare Gemenge von Benzonitril und Dichlorpentan verwenden, welches man erhält, wenn man Benzoylpiperidin mit Chlorphosphor überdestillirt und das Destillat durch Schütteln mit Wasser vom Phosphoroxchlorid befreit. Man giesst das Gemenge in eine alkoholische Lösung von vier bis fünf Atomgew. Natrium und vier bis fünf Mol.-Gew. Phenol und kocht ca. 30 Stunden lang. Bläst man dann Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so gehen nach dem Alkohol zuerst das Benzonitril und das etwa unverbrauchte Dichlorpentan über, später folgt langsam der stets in geringer Menge vorhandene ϵ -Chloramylphenoläther; die Destillation muss ziemlich lange fortgesetzt werden, damit dieser gechlorte Aether, der das Festwerden des Pentamethylglykoldiphenyläthers verhindert, möglichst vollständig entfernt wird. Bei genügend lange fortgesetzter Operation erstarrt das im Rückstand bleibende Oel beim Erkalten schnell und vollständig zu einem bräunlich gefärbten Krystallkuchen, den man auf Thon abpresst und zur Reinigung entweder aus Alkohol umkrystallisirt oder der Destillation im Vacuum unterwirft.

Unter einem Druck von 12 mm geht die Verbindung von 215—217° als farbloses in der Vorlage zu einer schneeweissen Krystallmasse erstarrendes Oel über; bei gewöhnlichem Druck siedet sie unter ganz geringer Zersetzung bei ungefähr 340°. In reinem Zustand schmilzt der Aether bei 48—49°; er löst sich leicht in Aether, schwieriger in Ligroin und ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich.

0.1028 g Sbst.: 0.2991 g CO₂, 0.0722 g H₂O.

C₆H₅.O.[CH₂]₅.O.C₆H₅. Ber. C 79.62, H 7.87.

Gef. » 79.34, » 7.88.

Die Ausbeute an der ganz reinen Verbindung beträgt unter den angegebenen Bedingungen etwa 75 pCt. der Theorie.

Erhitzt man den Diphenyläther im Rohr mit der dreifachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure mehrere Stunden lang auf 170°, so findet eine vollständige Spaltung statt: der aus zwei Schichten bestehende, intensiv nach Phenol und Dibrompentan riechende Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt, das Phenol der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge entzogen und das Dibrompentan nach dem Verdunsten des Aethers zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt, mit dem es bis auf einen geringfügigen harzigen Rückstand leicht übergeht. Die Verbindung entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute und besitzt die bereits früher angegebenen Eigenschaften.

Noch leichter bildet sich das

1.5-Dijod-pentan, J.[CH₂]₅.J.

Man erwärmt den Diphenyläther mit der doppelten Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 mehrere Stunden auf 130—140° und verfährt dann wie beim Dibrompentan. Die Jodverbindung

ist mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig, indessen empfiehlt es sich, selbst beim Verarbeiten grösserer Mengen, mit Wasserdampf zu destilliren, da man hierdurch am wirksamsten die geringen Mengen von Verunreinigungen entfernen kann. Das im Destillat als schweres, farbloses Oel enthaltene Dijodpentan wird mit Aether ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Es siedet constant unter 12 mm bei 135—136° (nach Hamonet liegt der Sdp. unter 20 mm Druck bei 149°), erstarrt in Eis zu einer weissen Krystallmasse und erweist sich der Analyse zufolge als rein.

0.4870 g Sbst.: 0.7030 g AgJ.

$(\text{CH}_2)_5\text{J}_2$, Ber. J 78.37. Gef. J 77.91.

Die Ausbeute kommt der Theorie nahe.

Versucht man, Dichlorpentan analog der Ueberführung des Benzoyl- ϵ -chloramylamins in das Benzoyl- ϵ -jodamylamin¹⁾ durch Kochen mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung in das Dijodpentan zu verwandeln, so erfolgt zwar sehr leicht eine Abscheidung von Chlornatrium, aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit lässt sich aber das Jodproduct nur schwer isoliren. Wenn man nämlich den Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Oel, nachdem es von ausgeschiedenem Jod befreit worden ist, mit Aether aufnimmt, trocknet und destillirt, so bekommt man (unter 26 mm Druck) bis 130° einen sehr beträchtlichen Vorlauf, welcher aus einem Gemenge von Dichlor- und Dijod-Pentan besteht und dann bei 151—155° in einer Ausbeute von nur 40 pCt. der Theorie eine dunkel gefärbte Fraction, welche zwar vorwiegend aus Dijodpentan besteht, indessen noch andere, schwer zu entfernende Verunreinigungen enthält.

Das Dijodpentan übertrifft das Dibrompentan sowohl in seiner Reactionsfähigkeit gegenüber Aminen, Cyankalium, Natracetessigester u. s. w., als auch namentlich gegenüber dem Magnesium in absolut ätherischer Lösung. Ueber die Anwendung der Grignard'schen Reaction auf 1.5-Dihalogenverbindungen der Pentamethylenreihe denken wir demnächst ausführlicher zu berichten.

ϵ -Chloramyl-phenyl-äther, Cl. $[\text{CH}_2]_5\text{.O.C}_6\text{H}_5$.

Wie bereits erwähnt, kann man zum ϵ -Chloramylphenyläther sowohl ausgehend vom Benzoyl- ϵ -phenoxyamylamin als auch vom Dichlorpentan gelangen.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Benzoyl- ϵ -phenoxyamylamins hat es sich zweckmässig erwiesen, das Benzoyl- ϵ -chloramylamin nicht direct mit Phenolnatrium zu condensiren, was ein langes Kochen bedingt, sondern es erst in die Jodverbindung zu verwandeln und auf diese Phenolnatrium einwirken zu lassen. Man verfährt so, dass man Benzoyl-chloramylamin in der bereits beschriebenen Weise mehrere Stunden lang mit Jodnatrium umsetzt,

¹⁾ Diese Berichte 38, 174 [1905].

den Alkohol mit Wasserdampf abbläst, das zurückbleibende, durch unverbrauchte Chlorverbindung verunreinigte Benzoyl- ϵ -jodamylamin auf Thon abpresst und, ohne es weiter zu reinigen, mit Phenolnatrium in alkoholischer Lösung kocht. Die Reaction ist nach mehreren Stunden zu Ende, der Alkohol wird abdestillirt, der bald erstarrende Rückstand getrocknet und mit Aether gewaschen. Zur vollständigen Reinigung genügt dann ein einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Wird sorgfältig getrocknetes Benzoyl- ϵ -phenoxyamylamin mit Phosphor-pentachlorid vermischt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Einwirkung statt. Erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade schmilzt die feste Masse unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen zu einer gelben Flüssigkeit, in welcher der ursprüngliche Benzoylkörper in Form des zugehörigen Imidchlorids enthalten ist: denn auf Zusatz von Wasser wird unter heftiger Reaction die Benzoylverbindung zurückgebildet. Destillirt man die Flüssigkeit, so geht zuerst in der Gegend von 100° Phosphoroxychlorid über: dann steigt die Temperatur allmählich bis auf etwa 200° , wo das Benzonnitril überdestillirt, und beginnt schliesslich langsam, über 200° zu steigen. Von 260 – 280° destillirt dann der grösste Theil des gechlorten Aethers, und es hinterbleibt im Destillationsgefäss ein geringer harziger Rückstand, der nur 5–10 pCt. des ursprünglichen Inhalts ausmacht. Die Reaction findet genau so statt, wenn man sie mit 100 g wie wenn man sie mit 10 g der Benzoylverbindung durchführt.

Aus dem Destillat, welches man znnächst zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids mit Eiswasser schüttelt, kann der ϵ -Chloramylphenyläther entweder durch directe fractionirte Destillation gewonnen werden, oder zweckmässiger, indem man erst kurze Zeit Wasserdampf durchbläst. Hierbei geht das leicht flüchtige Benzonnitril vollständig über, während der bedeutend schwerer flüchtige Aether der Hauptmenge nach zurückbleibt. Man äthert den Rückstand aus, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt im Vacuum.

Der ϵ -Chloramylphenyläther geht — abgesehen von einem sehr geringfügigen Vorlauf — unter 15 mm Druck bis auf den letzten Tropfen bei 155° als angenehm aromatisch riechendes, farbloses Oel über. Unter gewöhnlichem Druck siedet er unter geringer Zersetzung bei 283 – 285° . Die Ausbeute hängt von der Dauer der Wasserdampfdestillation ab und beträgt z. B., wenn man das aus 100 g Benzoyl- ϵ -phenoxyamylamin entstehende Gemenge von Benzonnitril und Chloräther 20 Minuten mit Wasserdampf behandelt 50 g d. h. 71 pCt. der Theorie.

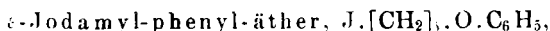
0.2090 g Sbst.: 0.5070 g CO_2 , 0.1393 g H_2O . — 0.1918 g Sbst.: 0.1400 g Ag Cl.

$\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ber. C 66.45, H 7.51, Cl 17.89.
Gef. » 66.10, » 7.65, » 18.04.

Aus Dichlorpentan und Phenolnatrium entsteht ϵ -Chloramylphenyläther, wie erwähnt, stets, wenn die beiden Körper — auch bei Anwendung von überschüssigem Phenol — auf einander wirken. Eine verhältnissmässig gute

Ausbeute erhält man, wenn man 1 Mol.-Gew. Phenolnatrium mit 1—1½ Mol.-Gew. Dichlorpenta (welches mit Benzotrinitril vermenget sein kann), bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction kocht, den Alkohol abdestillirt, zum Rückstand Wasser setzt, das sich abscheidende Oel in Aether aufnimmt und fractionirt. Unter 12 mm Druck destilliren zunächst bei 88° das Benzotrinitril und das unverbrauchte Dichlorpenta, die Temperatur steigt langsam, und zwischen 140° und 180° geht der gechlorte Aether, vermenget mit etwas Benzotrinitril, Dichlorpenta und Pentamethylenglykoldiphenyläther über: zum Schluss folgt bei 200—217° die beim Erkalten fest werdende Diphenoxyverbindung. Das unverbrauchte Dichlorpenta kann noch einmal mit Phenolnatrium umgesetzt, fractionirt und die bei 140—180° siedende Fraction mit der bei der ersten Destillation erhaltenen vereinigt werden. Die Gesamtausbeute an dieser Fraction beträgt 50—60 pCt. der Theorie, und wenn man sie noch einmal destillirt, so geht der allergrösste Theil fast constant beim Siedepunkt des α -Chloramylphenyläthers (151—154° bei 12 mm Druck) über.

Der α -Chloramylphenyläther ist entsprechend dem Charakter des primär gebundenen Chloratoms ein bei chemischen Umsetzungen (Einwirkung von Aminen, von Cyankalium, von Acetessigsäure- und Malonsäure-Ester usw.) sich ebenso träge wie das Benzoyl- α -chloramylamin verhaltender Körper, kann aber leicht — genau wie jenes — in das ungemein reactionsfähige Jodderivat, den



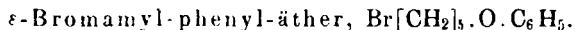
übergeführt werden.

Zu diesem Zweck kocht man es in alkoholischer Lösung mehrere Stunden lang mit 2 Mol.-Gew. Jodnatrium, bläst zur Entfernung des Alkohols und eines Theiles des unveränderten α -Chloramylphenyläthers kurze Zeit Wasserdampf durch, nimmt das zurückbleibende gelbe Oel mit Aether auf, entfärbt durch verdünnte Natronlauge, trocknet und fractionirt. Nach einem geringen Vorlauf beginnt bei 170° (12 mm Druck) die Hauptmenge der Flüssigkeit zu destilliren und geht continuirlich unter Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes bis 186° über. Die bei einer nochmaligen Destillation zwischen 172—179° aufgefangene Fraction ergab bei der Analyse:

0.3303 g Subst.: 0.2652 g AgJ.

J. $[\text{CH}_2]_5\text{.O.C}_6\text{H}_5$. Ber. J 43.75. Gef. J 43.39.

Die Ausbeute an dem Jodäther beträgt 70—75 pCt. der Theorie. Die Verbindung stellt eine wasserhelle, sich beim Stehen etwas röthlich färbende, schwach aromatisch riechende Verbindung dar, die vermöge ihrer grossen Reactionsfähigkeit für eine Reihe von Synthesen Verwendung finden dürfte.



Zur Darstellung des gebromten Amylphenyläthers verfährt man ungefähr in derselben Weise, wie bei der Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung. 1½ Mol.-Gew. Dibrompenta (eventuell mit Benzotrinitril vermenget)

werden mit 1 Atomgew. Natrium und 1 Mol.-Gew. Phenol in alkoholischer Lösung gekocht, bis neutrale Reaction eingetreten ist (was in der Regel nach 2—3 Stunden der Fall ist), der Alkohol abdestillirt und der Rückstand nach dem Trocknen fractionirt. Bei 12 mm Druck erhält man bis 120° das unveränderte Dibrompentan, nebst kleinen Mengen des gebromten Aethers, von 120—180° die Hauptmenge des gebromten Aethers, vermengt mit kleinen Mengen des Pentamethylglykoldiphenyläthers, über 180° den beim Erkalten fest werdenden Diäther. Das unveränderte Dibrompentan wird in gleicher Weise mit Phenolnatrium behandelt, die Fractionen 120—180° zunächst zur Befreiung von noch anhaftenden Dibrompentan kurze Zeit mit Wasserdampf behandelt, das rückständige Oel getrocknet und fractionirt. Aus der zwischen 150° und 170° übergehenden Hauptfraction, welche bereits fast ganz reinen ϵ -Bromamylphenyläther darstellt, der zu einer Reihe von Umsetzungen, z. B. zur Synthese des Phenoxycapronsäurenitrils Verwendung finden kann und 55—60 pCt. der Menge des angewandten Dibrompentans entspricht, kann man durch wiederholtes Fractioniren das analysenreine, constant bei 162—163° (12 mm Druck) siedende Bromproduct herausarbeiten.

0.1687 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.0955 g H₂O. — 0.2471 g Sbst.: 0.1929 g AgBr.

Br. [CH₂]₅. O. C₆H₅. Ber. C 54.35, H 6.21, Br 32.92.
Gef. » 54.64, » 6.35, » 33.22.

Die Verbindung stellt ein wasserhelles, angenehm aromatisch riechendes Oel dar.

ϵ -Phenoxy-capronsäurenitril, C₆H₅.O.[CH₂]₅.CN.

Für die Darstellung des Phenoxycapronsäurenitrils eignet sich der ϵ -Chloramylphenyläther nur schlecht, denn die Reaction mit Cyankalium findet sehr langsam statt, und dies hat zur Folge, dass in der schwach alkalischen Flüssigkeit ein grosser Theil des Nitrils eine Verseifung zu dem weiter unten beschriebenen Amid der Phenoxycapronsäure erleidet. Mit dem Jod- und mit dem Brom-Aether verläuft sie dagegen sehr glatt und ist bei Anwendung von überschüssigem Cyankalium (des Zwei- bis Dreifachen der theoretischen Menge) beim Ersteren in etwa 4, beim Letzteren in 12—14 Stunden beendet. Man befreit die Flüssigkeit durch Wasserdampf vom Alkohol und kleinen Mengen von unverbrauchtem Halogenäther und kühlt den Rückstand, in welchem das Nitril als Oel suspendirt ist, ab. Trotz seines niedrigen Schmelzpunktes besitzt das Phenoxycapronsäurenitril ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen und erstarrt sehr bald zu einer schneeweissen Krystallmasse, die nach dem Trocknen auf Thon bereits rein ist [Schmp. 36°, wie bei dem auf anderem Wege (l. c.) dargestellten Präparat, Ausbeute 90—98 pCt. der Theorie]. Aus einem Gemenge von Aether und Ligroin scheidet sich der Körper

beim langsamen Verdunsten in wunderschön ausgebildeten, langgestreckten, prismatischen Krystallen ab.

ε -Phenoxy-capronsäure, $C_6H_5.O.[CH_2]_5.CO_2H$.

Wird das Nitril mehrere Stunden mit alkoholischem Alkali gekocht, so wird es vorwiegend zum Amid der ε -Phenoxy-capronsäure und nur zum geringen Theil zur Säure selbst verseift. Man bläst aus der alkoholischen Flüssigkeit den Alkohol mit Wasserdampf ab, filtrirt von dem beim Erkalten erstarrenden Oel, welches der Hauptmenge nach aus dem Säureamid besteht, und fällt im Filtrat die Phenoxy-capronsäure mit Schwefelsäure.

Sie scheidet sich in Form eines weissen Niederschlages ab. löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich leicht in warmem, sehr schwer in kaltem Petroläther und wird nach dem Trocknen aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt. Man erhält sie in Form eines schneeweissen, feinen Krystallpulvers vom Schmp. 71° .

0.1142 g Subst.: 0.2898 g CO_2 , 0.0770 g H_2O .

$C_6H_5.O.[CH_2]_5.CO_2H$. Ber. C 69.19, H 7.73.

Gef. » 69.20, » 7.56.

Uebergiesst man die Säure mit einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünnten Ammoniaks, filtrirt vom Ungelösten und setzt Silbernitrat zum Filtrat, so erhält man das Silbersalz in Form eines weissen, käsigen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlags. Es löst sich leicht sowohl in Ammoniak, als auch in verdünnter Salpetersäure.

0.2095 g Subst. gaben beim Veraschen: 0.0724 g Ag.

$C_6H_5.O.[CH_2]_5.CO_2Ag$. Ber. Ag 34.28. Gef. Ag 34.56.

Das neben der Säure bei der Verseifung des Nitrils entstehende Phenoxy-capronsäureamid wird nach dem Trocknen auf Thon in Aether warm gelöst, nach dem Erkalten abgesaugt (das unveränderte Nitril, welches in Aether, auch in der Kälte spielend leicht löslich ist, bleibt vollständig in Lösung) und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es in Form weisser Krystallblättchen vom Schmp. 99° .

0.1133 g Subst.: 0.2877 g CO_2 , 0.0811 g H_2O .

$C_6H_5.O.[CH_2]_5.CO.NH_2$. Ber. C 69.43, H 8.28.

Gef. » 69.25, » 8.03.

Vorwiegend aus dem Säureamid besteht auch das Reactionsproduct zwischen ε -Chloramylphenyläther und Cyankalium, wenn man die Reaction so lange vor sich gehen lässt, bis der grösste Theil sich umgesetzt hat (wozu tagelanges Kochen erforderlich ist), und dann den Alkohol und den unveränderten Chloramyläther mit Wasserdampf wegbläst.

Zur Ausführung der beschriebenen Versuche haben wir grösserer Mengen der halogenhaltigen Aufspaltungsproducte des Piperidins bedurft, die uns in liberaler Weise von der Merck'schen Fabrik in Darmstadt zur Verfügung gestellt wurden. Wir möchten nicht verfehlen, der genannten Firma für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen auch an dieser Stelle unseren besten Dank auszusprechen.

**172. Alfred Stock und Werner Siebert:
Darstellung von gelbem Arsen mittelst des Lichtbogens.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin].

(Biogeg. am 28. Febr. 1905, vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Wir beschrieben vor kurzem einen Apparat, welcher gestattet, kleine Mengen schwarzes Arsen quantitativ in die gelbe, nur bei tiefen Temperaturen und im Dunkeln beständige Arsenmodification überzuführen¹⁾. Für die Darstellung in grösserem Maassstabe ist die Methode nicht geeignet; es empfiehlt sich dazu vielmehr, bei dem zuerst von Erdmann und v. Unruh²⁾ angewandten Verfahren zu bleiben, nämlich zunächst eine Schwefelkohlenstofflösung von gelbem Arsen herzustellen, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich haltbar ist. Erdmann und v. Unruh haben (loc. cit.) einen Apparat für die Gewinnung grösserer Mengen Arsenlösung angegeben. Gewöhnliches Arsen wird in einem Aluminiumrohr rasch verdampft und der Dampf durch einen schnellen Strom vorgekühlter Kohlensäure in kalt gehaltenen Schwefelkohlenstoff geleitet. Der Apparat ist aber ziemlich complicirt, und es ist ein gewisses Einarbeiten erforderlich, ehe man damit gute Resultate erzielt.

Auf sehr einfache Weise lässt sich eine Lösung von gelbem Arsen in Schwefelkohlenstoff erhalten, wenn man unter Schwefelkohlenstoff den elektrischen Lichtbogen zwischen Arsenelektroden überspringen lässt. Das Arsen verdampft, condensirt sich im umgebenden Schwefelkohlenstoff und geht grösstentheils als gelbe Modification in Lösung. Die Anode braucht nicht Arsen zu sein, sondern kann durch ein Stück Lichtbogenkohle gebildet werden. Die Kathode aus reinem Arsen herzustellen, macht Schwierigkeiten, weil geschmolzenes Arsen beim Erkalten in einzelne Krystalle zerfällt. Wir fertigten sie daher aus einer Legierung von gleichen Theilen Arsen und

¹⁾ Diese Berichte 37, 4572 [1904].

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 437 [1902].