

Elster und Geitel haben in stets gefälliger Weise die Abklingungsconstanten der Induction der meisten Präparate als die des Thors bestimmt. Bei den 0.65 g Cer-Fällung zeigte die inducirte Activität das für Thor charakteristische Ansteigen kurz nach Beendigung der Exposition. Es wurde hier auch die Abklingung der Emanation selbst bestimmt und gefunden, dass sie in einer Stunde fast gänzlich verschwindet. Die physikalischen Eigenschaften gleichen ganz dem von Elster und Geitel aus Baden-Badener Schlamm erhaltenen Präparat.

Aus den Versuchen geht hervor, dass die »Thoractivität« des Monazits nicht dem Thor selbst zuzuschreiben ist, dass sie sogar einen höheren Werth erreichen kann in Präparaten, die so gut wie Thorfrei sind.

Nachtrag. Zu meiner Veröffentlichung in diesen Berichten 38, 777 [1905] sei ergänzend nachgetragen, dass aus Emanium-haltigen Cer-Erden durch wiederholte Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate das Lanthansalz Emanium-frei (also inactiv) erhalten werden kann.

Emanium X kann durch künstliche Baryumsulfat-Fällung aus neutraler Chloridlösung der Edelerden (frei von Thor) vollständig ausgefällt werden, so dass nach Fällung dieser durch Ammoniak EX weder in den Hydroxyden, noch im Filtrat mehr nachzuweisen ist.

415. J. v. Braun und A. Steindorff: Zur Darstellung der halogenhaltigen Aufspaltungsproducte des Piperidins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

Im vorigen Jahre hat der Eine von uns über die Darstellung dreier bei der Aufspaltung des Piperidins durch Halogenphosphor entstehender Verbindungen: des Dichlorpentans, Dibrompentans und Benoyl- ϵ -chloramylamins berichtet¹⁾. Im Laufe der in den letzten Monaten ausgeführten Untersuchungen²⁾ sind wir wiederholt in die Lage gekommen, grössere Mengen dieser Verbindungen darzustellen, und wir möchten im Folgenden kurz über einige Vereinfachungen resp. Verbesserungen in ihrer Darstellungsmethode berichten, zu denen wir allmählich geführt worden sind.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2915, 3210 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 3583, 3588 [1904]; 38, 169, 956 [1905].

Benzoyl- ϵ -Chloramylamin, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Nach der für die Darstellung des Benzoyl- ϵ -chloramylamins gegebenen Vorschrift wird Benzoylpiperidin mit Phosphorpentachlorid vermischet, zusammengesmolzen, die flüssige Mischung über freier Flamme einige Zeit zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Eiswasser zersetzt und die flüchtigen Reactionsproducte vom gechlorten Amid mit Wasserdampf abgeblasen. Dieser Vorschrift folgend erhielten wir in vielen Fällen das Benzoylchloramylamin nach dem Erkalten des Destillationsrückstandes in fester Form, häufig aber — namentlich beim Verarbeiten grösserer Mengen — auch als ein nicht erstarrendes Oel, aus dem kein reines Product in nennenswerther Ausbeute herausgearbeitet werden konnte. Durch wiederholte Versuche stellten wir fest, dass an dem Misserfolg stets ein ungenügendes Erhitzen der Reactionsmasse Schuld ist: während es nämlich bei kleineren Mengen genügt, kurze Zeit zum gelinden Sieden zu erwärmen, bleibt bei grösseren Mengen unter diesen Bedingungen stets ein grosser Theil des Benzoylpiperidins oder vielmehr des primär gebildeten Amidchlorids, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}(\text{Cl}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, unangespalten und man erhält bei der nachfolgenden Zersetzung mit Wasser ein flüssigbleibendes, nicht zu trennendes Gemenge von Benzoylpiperidin und Benzoylchloramylamin. Um dies zu vermeiden, muss man, sowie grössere Quantitäten auf einmal in Arbeit genommen werden, ein intensives und langes Kochen anwenden, und zwar hat es sich bei Portionen von 200–300 g Benzoylpiperidin als zweckmässig erwiesen, die Mischung unter Anwendung eines gut wirkenden Rückflusskühlers eine bis anderthalb Stunden lang im intensiven Sieden zu erhalten. Die Menge der leicht flüchtigen Nebenproducte (Dichlorpentan und Benzocnitril) ist hierbei zwar etwas grösser und das rohe Benzoylchloramylamin ziemlich stark braun gefärbt, man erhält es aber mit Sicherheit in fester Form.

Eine zweite Schwierigkeit, die sich uns häufig bei der Verarbeitung grösserer Mengen in den Weg stellte, betraf die Reinigung des rohen Amids. Bei kleineren Portionen kommt man bequem zum Ziel, wenn man, der früheren Vorschrift folgend, das Rohproduct mit Ligroin auswäscht und im Vacuum destillirt¹⁾. Bei grösseren Portionen gelingt zwar diese Operation zuweilen ganz gut, zuweilen aber nimmt sie einen recht unerquicklichen Verlauf; die Verunreinigungen, die sich bei fortschreitender Destillation immer mehr im Rückstand anreichern, bedingen nämlich wie es scheint eine Zersetzung, so dass häufig nur die ersten Antheile des Destillats reines Benzoyl- ϵ -chloramylamin darstellen: unter heftigem Stossen der Flüssigkeit entwickeln sich alsbald Dämpfe, das Destillat färbt sich immer dunkler, und man erhält, wenn man es mit Aceton aufnimmt und mit Wasser fällt, ein Product von klebriger Beschaffenheit.

Man kann natürlich die Destillation dadurch umgehen, dass man das rohe Benzoyl- ϵ -chloramylamin wiederholt aus Aether-Ligroin umkrystallisirt,

¹⁾ Durch ein Versehen ist in der Abhandlung, diese Berichte 37, 2915 [1904] der Siedepunkt des Benzoylchloramylamins zu 210–220°, statt 230°–240° (bei 12 mm) angegeben worden.

und diesen Weg — so unbequem er auch wegen der grossen erforderlichen Mengen Ligoïn ist — haben wir eine Zeit lang benutzt, bis uns endlich ein glücklicher Zufall eine ganz andere, ausserordentlich einfache Reinigungsmethode in die Hände gespielt hat. Als wir gelegentlich eine feuchte ätherische Lösung des Amids mit Chlorcalcium trockneten, fanden wir beim Verarbeiten der Lösung, dass ein grosser Theil des Benzoylchloramylamins aus dem Aether verschwunden und im Chlorcalcium enthalten war. Durch exactere Versuche stellten wir alsbald fest, dass das gechlorte Amid ausserordentlich leicht mit Chlorcalcium zu einer durch Wasser wieder zerlegbaren Verbindung zusammentritt, und da diese Eigenschaft den im rohen Amid enthaltenen Verunreinigungen nicht zukommt, so ergab sich hieraus ein einfacher Weg, um diese Verunreinigungen zu entfernen. Man löst das Rohproduct in Aether, trägt in die tiefbraune Lösung überschüssiges gepulvertes Chlorcalcium ein, kocht etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade, giesst die immer noch gefärbte Lösung ab, wäscht den Rückstand mit etwas Aether und behandelt mit Wasser; man erhält so das Benzoylchloramylamin als ein nur schwach grau gefärbtes, schnell trocknendes Pulver, welches nahezu den richtigen Schmelzpunkt besitzt (63° statt 66°), nur ganz geringe Verunreinigungen enthält und zu allen Umsetzungen direct verwendet werden kann.

Die Verbindung des Benzoylchloramylamins mit Chlorcalcium lässt sich leicht rein isoliren, wenn mangeschmolzenes Chlorcalcium mit einer ätherischen Lösung des Amids einige Zeit stehen lässt, oder kurze Zeit erwärmt. Sie scheidet sich als weisses, feines Pulver ab, welches leicht von den grösseren Chlorcalciumstücken getrennt werden kann, an der Luft beständig ist, bei 148 — 149° schmilzt und der Analyse zu Folge aus 2 Mol. des Amids und einem Mol. Chlorcalcium besteht.

0.3295 g Sbst.: 0.0751 g CaSO_4 . — 0.1344 g Sbst.: 6.2 ccu N (20° , 746 mm).

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.NH.}(\text{CH}_2)_5\text{.Cl}]_2\text{.CaCl}_2$. Ber. N 5.01, Ca 7.14.

Gef. » 5.18, » 6.74.

Die Fähigkeit, sich mit Chlorcalcium zu verbinden, die unseres Wissens bei halogenfreien Säureamiden nicht beobachtet worden ist, scheint für die halogenhaltigen charakteristisch zu sein; sie findet sich u. a. bei den in der folgenden Abhandlung beschriebenen Homologen des Benzoyl- ϵ -chloramylamins, dem Benzoyl-6-chlorhexylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.NH.}(\text{CH}_2)_6\text{.Cl}$, und dem Benzoyl-7-chlorheptylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.NH.}(\text{CH}_2)_7\text{.Cl}$, wieder und hat überhaupt die Reindarstellung dieser beiden Körper erst ermöglicht.

Dibrompentan, $\text{Br.}(\text{CH}_2)_5\text{.Br}$.

Durch Destillation von Benzoylpiperidin mit Bromphosphor und Abtreiben des Destillats mit Wasserdampf erhält man ein Gemenge von 1.5-Dibrompentan und Benzotrinitril, welches für viele synthetische

Zwecke direct verwendbar ist. Schlecht verwenden — ohne vorhergehende Analyse — lässt es sich erstens dort, wo es auf eine genaue Dosirung des Dibrompentans ankommt; denn bei der Destillation mit Wasserdampf unterliegt ein Theil des Nitrils der Verseifung, und je nach der Dauer der Destillation wechselt die verseifte Menge und ist folglich auch die Zusammensetzung des Destillats verschieden. Nicht verwenden lässt sich ferner das Gemenge bei verschiedenen Reactionen, die nur mit dem reinen Halogenkörper einen glatten Verlauf nehmen, so z. B. bei der Grignard'schen Umsetzung mit Magnesium. In Anbetracht der Umständlichkeit, welche das Verseifen des Benzonitrils mit Bromwasserstoff in Druckröhren mit sich bringt und in Anbetracht der bekannten geringen Widerstandsfähigkeit der Autoclaven gegen Bromwasserstoffsäure, haben wir uns daher bemüht, einen einfachen Weg ausfindig zu machen, um das Benzonitril aus dem Gemenge mit Dibrompentan zu entfernen und sind schliesslich bei folgendem, recht bequemen Verfahren stehen geblieben.

Giesst man das bei der Bromphosphordestillation entstehende Gemisch von Dibrompentan, Benzonitril und Phosphoroxybromid in Wasser, so wird Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure gebildet; wählt man die Menge des Wassers so, dass auf je 100 g des ursprünglich angewandten Benzoylpiperidins etwa 110—120 g Wasser kommen (das Vermischen mit Wasser muss unter Kühlung vorgenommen werden), so erhält man eine Säure von einer Concentration, welche schon bei gewöhnlichem Druck beim Kochen das Benzonitril vollständig verseift. Die geringe Verharzung, welche dabei auftritt, lässt sich leicht vermeiden, wenn man zur kochenden Flüssigkeit von Zeit zu Zeit ein paar Gramm Alkohol zusetzt. Nach 8—10stündigem Kochen wird ausgeäthert, dem Aether die Benzoësäure durch Alkali entzogen, das Dibrompentan mit Wasserdampf abgeblasen, getrocknet und destillirt; es geht bei 14 mm Druck constant bei 103—105° über und ist stickstofffrei: die Ausbeute beträgt gegen 70 pCt. der Theorie (auf Benzoylpiperidin bezogen).

Auf das Dichlorpentan lässt sich das Verfahren nicht anwenden, da stets ein Theil des Benzonitrils auch bei langem Kochen unverseift bleibt. Man ist daher, falls man das reine Chlorid darzustellen wünscht, gezwungen, zu dem umständlichen Verseifen in Druckgefässen seine Zuflucht zu nehmen.