

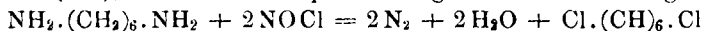
416. J. v. Braun: Ueber einen neuen Weg zur Umwandlung von primären Diaminen in gechlorte Amine und in Dichloride.

(Mitbearbeitet von C. Müller.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

Während das Problem des Ersatzes eines oder mehrerer Atome von aliphatisch gebundenem Halogen durch Amidogruppen im grossen Ganzen als gelöst betrachtet werden kann — dort wo die directe Einwirkung von Ammoniak keine glatten Resultate liefert, führt bekanntlich häufig die Gabriel'sche Phtalimidmethode bequem zum Ziel —, ist dies bei der umgekehrten Reaction, bei dem Ersatz der Amidogruppen durch Chlor, Brom oder Jod nicht der Fall. Sowohl die Behandlung primärer Amine mit salpetriger Säure und der Ersatz des in das Molekül eingetretenen Hydroxyls durch Halogen, als auch die directe Behandlung der Amine mit dem Chlorid oder Bromid der salpetrigen Säure (NOCl und NOBr)¹⁾, die beiden bis jetzt fast ausschliesslich benutzten Methoden sind, wie sich herausgestellt hat, recht unbefriedigend und unzuverlässig verlaufende Reactionen, bei denen nur zu häufig Atomverschiebungen innerhalb des Moleküls stattfinden. Das hat sich in recht unangenehmer Weise in verschiedenen Fällen dort namentlich gezeigt, wo der Ersatz der Amidogruppe durch Halogen eine praktische Bedeutung besitzt: bei der Verwandlung höher-molekularer Diamine der Fettreihe in die zugehörigen auf anderem Wege nur sehr schwierig oder gar nicht zugänglichen Dibalogenverbindungen. Die Behandlung von Hexamethyldiamin mit Nitrosylchlorid führt z. B., wie schon der Entdecker dieser Chlorirungsmethode feststellen konnte (l. c.), durchaus nicht quantitativ gemäss der Gleichung:



zum 1.6-Dichlorhexan, sondern liefert daneben in bedeutender Menge das isomere Chlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Cl}$; dasselbe eist beim Hepta-, Octo- und Nono-Methyldiamin der Fall. Pentamethyldiamin liefert durch successive Behandlung mit salpetriger Säure und Bromwasserstoff durchaus kein reines 1.5-Dibrompentan, sondern wie schon Perkin vermuthet hat²⁾ und wie ich kürzlich³⁾ durch den Vergleich mit dem reinen, auf anderen Wege dargestellten Dibromid feststellen konnte, ein ganz unreines Product. Eine Methode schliesslich, welche bei Diaminen den Ersatz blos einer Amidogruppe durch Halogen gestatten würde, besitzen wir überhaupt nicht.

¹⁾ Solonina, Journ. russ. Ges. 30, 431, 606.

²⁾ Diese Berichte 26, 2246 [1893]. ³⁾ Diese Berichte 37, 3112 [1904].

Der Wunsch, einen zuverlässigen Weg zu finden, auf dem der gewünschte vollständige oder partielle Ersatz von Amidogruppen durch Halogenatome sich in einheitlicher Weise bewerkstelligen liesse, tauchte in mir gelegentlich der Untersuchung zweier, durch die neue Aufspaltung des Piperidins leicht zugänglich gewordener Basen: des Hexamethylen und des Heptamethylen-Diamins¹⁾ auf, und einen solchen Weg gelang es mir, auf Grund der folgenden Ueberlegung zu finden.

Monoalkylirte Amide der Benzoësäure $C_6H_5.CO.NHR$ (und anderer aromatischer Säuren) spalten sich, wie zuerst v. Pechmann²⁾ am Methylbenzamid $C_6H_5.CO.NH.CH_3$, später Ley und Holzweissig³⁾ am Benzylbenzamid $C_6H_5.CO.NH.C_7H_7$ erkannt haben und wie ich im Laufe der letzten Monate an einigen complicirter gebauten Amidon $[C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.OC_2H_5, C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.OC_6H_5, C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.CN^4)]$ feststellen konnte, in Form der zugehörigen, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehenden Imidchloride $C_6H_5.C(Cl):NR$ in Nitril $C_6H_5.CN$ und Chloralkyl ClR .

Es war nun vorauszusehen, dass Verbindungen, in denen sich die Amidgruppierung zweimal wiederholt, $C_6H_5.CO.NH.R.NH.CO.C_6H_5$, in Form der zugehörigen Imidchloride $C_6H_5.C(Cl):N.R.N:C(Cl).C_6H_5$, gleichfalls einer intramolekularen Spaltung anheimfallen würden und diese Spaltung konnte a priori betrachtet, bloss auf zwei Weisen verlaufen:

1. entweder unter Abspaltung eines Moleküls Nitril,
 $C_6H_5.C(Cl):N.R.N:C(Cl).C_6H_5 = C_6H_5.C(Cl):N.R.Cl + NC.C_6H_5$,
2. oder unter zweimaliger Nitrilabspaltung,
 $C_6H_5.CCl:N.R.N:C.Cl.C_6H_5 = Cl.R.Cl + 2NC.C_6H_5$.

Die erste Art der Spaltung, welche zu Imidchloriden der gechlorten Basen $NH_2.R.Cl$, durch Verseifung also zu den Basen selbst, führen musste, war bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, die zweite Art der Spaltung, durch welche Dichloride $Cl.R.Cl$ gebildet werden mussten, bei höherer Temperatur zu erwarten. Es war somit die Aussicht vorhanden, in einem gegebenen Diamin entweder eine oder zwei Amidogruppen durch Chlor ersetzen zu können.

Die ersten — mit dem einfachsten Diamin der Fettreihe dem Aethylendiamin ausgeführten Versuche schienen die gehegten Hoffnungen nicht zu rechtfertigen; wenn auch eine partielle Spaltung in dem erwarteten Sinn wahrgenommen werden konnte, so war doch trotz verschiedener Variationen der Verlauf der Reaction ein wenig erquick-

¹⁾ J. v. Braun und C. Müller, diese Berichte 38, 2203 [1905].

²⁾ Diese Berichte 33, 613 [1900].

³⁾ Diese Berichte 36, 13 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 961 [1905].

licher. Es stellte sich indessen bald heraus, dass offenbar lediglich die geringe gegenseitige Entfernung der Amidogruppen auf die Reaction von ungünstigem Einfluss ist. Steigt man vom Aethylendiamin zum Pentamethylendiamin herauf (die Zwischenglieder — das Trimethylendiamin und das Tetramethylendiamin — standen mir leider nicht in genügender Menge zur Verfügung), so findet eine recht glatte Ueberführung in das Imidchlorid, $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot (CH_2)_5 \cdot N:C(Cl) \cdot C_6H_5$, statt, und dieses letztere erleidet eine ebenso glatte intramolekulare Veränderung. Ganz analog verhalten sich die nächsthöheren Glieder, das Hexamethylen- und Heptamethylen-Diamin, bei welchen das Gelingen der Reaction von praktisch grossem Interesse war. Alle drei Basen liefern, wenn man sie in Form der Benzoylverbindungen mit Chlorphosphor zu Imidchloriden umsetzt und bei gewöhnlichem Druck destillirt, die zugehörigen Dichloride: Pentamethylen-, Hexamethylen- und Heptamethylen-Dichlorid, in einer Ausbeute von rund 60 pCt. der Theorie, und, wie sich durch Ueberführung in die zugehörigen, bereits bekannten Diphenoxylverbindungen $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot O \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_7 \cdot O \cdot C_6H_5$ nachweisen liess, in absolut reiner Form. Destillirt man sie hingegen unter stark vermindertem Druck, so gelingt es wenigstens theilweise die Spaltung in der ersten Phase festzuhalten und zu den Imidchloriden $C_6H_5 \cdot C(Cl):N(CH_2)_5 \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot (CH_2)_6 \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot (CH_2)_7 \cdot Cl$ zu gelangen, welche successive in die Benzoylverbindungen $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_7 \cdot Cl$ und in die gechlorten Basen $NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$, $NH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot Cl$ und $NH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot Cl$ übergeführt werden können. Die Ausbeute an diesen Producten der einseitigen Imidchloridsplaltung ist bis jetzt zwar noch eine geringe (im besten Fall werden 25 pCt. der Theorie erhalten, während der grössere Theil der zweiseitigen Spaltung unterliegt), doch es ist nicht ausgeschlossen, dass durch fortgesetzte Versuche eine Steigerung der Ausbeute an diesen interessanten Verbindungen erzielt wird. Ihre oben angegebene, aus dem Reactionsverlauf sich ergebende Constitution, konnte wenigstens für das ϵ -Chloramylamin, $Cl \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2$, und das ζ -Chlorhexylamin, $Cl \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2$, durch Vergleich mit auf anderem Wege dargestellten Präparaten exact bewiesen werden.

Versuche mit Aethylendiamin, $NH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot NH_2$.

Vermischt man Dibenzoyläthylendiamin mit 2 Mol. Fünffachchlorphosphor, so findet bereits in der Kälte eine partielle Verflüssigung statt, und durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade kann die unter Chlorwasserstoffentbindung verlaufende Umwandlung in das Bis-Imidchlorid in sehr kurzer Zeit zu Ende geführt werden. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, welche unter Luftabschluss lange Zeit unzersetzt aufbewahrt werden kann

mit Wasser unter starker Reaction das Dibenzoyläthylendiamin vom Schmp. 248° zurückbildet, auch mit primären und secundären Aminen unter Bildung von — noch nicht näher untersuchten — Amidinverbindungen reagirt¹⁾.

Versucht man das mit dem gebildeten Phosphoroxychlorid vermengte Imidchlorid zu destilliren, so geht zuerst bei 90—110° eine beträchtliche, wesentlich aus Phosphoroxychlorid bestehende Fraction über; die Temperatur der Dämpfe steigt dann langsam bis auf etwa 190°, wobei das ursprünglich ziemlich farblose Destillat sich zu färben beginnt. Die Färbung wird schnell intensiver und schliesslich entsendet die im Destillirkolben zurückbleibende schwarze, halb verkohlte Masse kein flüchtiges Destillat mehr. Das Uebergegangene wird in Wasser gegossen, mit Wasserdampf destillirt, wobei es sich vollständig verflüchtigt, und das übergehende stark benzonitrilartig riechende Oel fractionirt. Bei ca. 80° erhält man eine Fraction vom ausgeprägten Aethylenchlorid-Geruch, bei 192° geht constant Benzonitril über. Die Ausbeuten sind sehr gering, einerlei, ob die Destillation des Imidchlorids in schnellem oder langsamem Tempo ausgeführt wird, ob hierzu kleine oder grössere Mengen Ausgangsmaterial verwendet werden. Auch durch Anwendung von vermindertem Druck lässt sich die Verwandlung des grössten Theils der Substanz in harzartige Zersetzungsproducte nicht vermeiden.

Zur Identificirung des Aethylenchlorids wurde die Fraction von 80° mit überschüssigem Phenolnatrium in alkoholischer Lösung gekocht und die braune Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt; nach dem Verjagen des Alkohols ging langsam das schnell erstarrende Diphenoxyäthan, $C_6H_5O.(CH_2)_2.OC_6H_5$, über, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 97—98° schmolz.

Versuche mit Pentamethylendiamin, $NH_2.(CH_2)_5.NH_2$.

Dibenzoylpentamethylendiamin, welches leicht in grösseren Mengen aus Piperidin dargestellt werden kann²⁾, setzt sich mit Chlorphosphor weniger leicht, wie das Aethylenderivat um; erst nach längerem Erwärmen in kochendem Wasserbade erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche mit Wasser stürmisch das Benzoylderivat zurückbildet. Destillirt man sie unter gewöhnlichem Druck, so geht zuerst Phosphoroxychlorid über, dann steigt die Temperatur langsam auf 180° und es destillirt unter Zurücklassung eines nicht sehr bedeutenden schwarzen Rückstandes bis 200° ein Gemenge von Benzonitril und Dichlorpentan über. Man giesst das Gesamtdestillat in

¹⁾ Aus den Bisimidchloriden, $C_6H_5.C(Cl):N.R.N:C(Cl).C_6H_5$, ist mit primären Basen, H_2NR , die Bildung von cyclischen Bis-Amidinen, $N:C.C_6H_5$
 $R < \quad > N.R$, zu erwarten, deren näheres Studium nicht uninteressant sein dürfte.

²⁾ Diese Berichte 37, 3583 [1904].

Wasser, treibt das Oel mit Wasserdampf über, erhitzt zur Verseifung des Benzonitrils mit concentrirter Salzsäure, treibt wieder mit Wasserdampf ab, trocknet und fractionirt. Man erhält so in einer Ausbeute, die zwischen 55 und 65 pCt. schwankt, das constant bei 176—178° siedende, bereits von mir beschriebene 1.5-Dichlorpentan.

Führt man die Destillation des Imidchlorids im Vacuum aus, so erhält man, nachdem das Phosphoroxychlorid verjagt ist, ein in weiten Grenzen (von etwa 80—170°) siedendes Destillat, welches mit Wasserdampf nur unvollständig flüchtig ist. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation erstarrt nach dem Erkalten, wird auf Thon abgepresst und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Aether Ligroin den Schmp. 66° des Benzoyl- ϵ -chloramylamins. Durch Verseifen mit concentrirter Salzsäure wird es in ϵ -Chloramylamin übergeführt, welches durch das Platinsalz identificirt wurde.

Versuche mit Hexamethylen-dianin, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$.

Die Darstellung des Dibenzoylhexamethylen-diamins durch Reduction des Benzoyl- ϵ -leucionitrils, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CN}$, und darauf folgende Benzoylirung ist kürzlich¹⁾ beschrieben worden. Das rohe Benzoylderivat enthält zwar geringe Verunreinigungen (es schmilzt in der Regel in der Gegend von 140° statt bei 155°), kann aber, sofern es gut getrocknet worden ist, direct zur Umsetzung mit Chlorphosphor verwendet werden. Diese Umsetzung verläuft noch etwas träger, als beim Dibenzoylpentamethylen-diamin, und es dauert, wenn man sie bei Wasserbadtemperatur vor sich gehen lässt, recht lange, bis der feste Chlorphosphor ganz aufgelöst ist. Man erwärmt daher das Gemenge des Benzoylkörpers und Phosphorpentachlorids (welches sich in einem mit Rückflusskühler versehenen, schräg gestellten Destillirkolben befindet) direct vorsichtig mit freier Flamme, wobei sehr bald eine klare, gelbbraune Lösung resultirt.

1 6-Dichlorhexan, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{Cl}$.

Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck geht nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorids die Hauptmenge bei 190° (Temperatur der Dämpfe) als farblose Flüssigkeit über. Die Temperatur steigt dann allmählich und man unterbricht die Destillation, wenn das Destillat sich anfängt braun zu färben. Man giesst in Wasser, treibt das Oel mit Wasserdampf ab (im Rückstand hinterbleibt keine nennenswerthe Menge) und erhitzt das übergegangene Gemenge von Benzonitril und Dichlorhexan, welches man durch Ausäthern isolirt, mit der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure 3 Stunden auf 120°. Man äthert aus, entfernt die Benzoësäure aus dem Aether durch Alkali, reinigt das im Aether zurückbleibende Dichlorhexan durch Destillation

¹⁾ Diese Berichte 38, 2203 [1905].

mit Wasserdampf, trocknet mit Chlorcalcium und fractionirt. Es geht unter 22 mm Druck constant bei 94° als wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit über, bei gewöhnlichem Druck siedet es, entsprechend der Angabe Solonina's, der es unter den Einwirkungsproducten von Nitrosylchlorid auf Hexamethylendiamin isolirt hat¹⁾, bei $203-205^{\circ}$. Aus 30 g Dibenzoylhexamethylendiamin erhält man gegen 9 g des Dichlorids (ber. 14 g).

0.1730 g Sbst.: 0.2942 g CO_2 , 0.1200 g H_2O . — 0.1688 g Sbst.: 0.3085 g AgCl.

$(\text{CH}_2)_6\text{Cl}_2$. Ber. C 46.44, H 7.81, Cl 45.22.
Gef. » 46.38, » 7.76, » 45.19.

Vermischt man das Chlorid mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Phenolnatrium (5–6 Mol.) und erhitzt längere Zeit auf dem Wasserbade, so findet ein vollständiger Ersatz des Chlors durch die Phenoxylreste statt. Man treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab und presst den zurückbleibenden, beim Erkalten zu einer wenig gefärbten Krystallmasse erstarrenden Rückstand auf Thon. Der Körper, der in nahezu theoretischer Ausbeute entsteht, zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, worin er leicht in der Wärme, schwer in der Kälte löslich ist, den Schmp. 83° des 1.6-Diphenoxylhexans und ergab bei der Analyse:

0.1145 g Sbst.: 0.3376 g CO_2 , 0.0886 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_5$. Ber. C 79.94, H 8.2.
Gef. » 79.78, » 8.5.

ζ -Chlorhexylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$.

Beim Destilliren des Gemenges von Benzoylhexamethylendiamin und Chlorphosphor im Vacuum erhält man nach dem Verjagen des Phosphoroxylchlorids ein in weiten Grenzen (bis 175° bei 25 mm) übergehendes Destillat, welches mit Wasserdampf nur theilweise flüchtig ist. Der Rückstand besteht aus einem schwach gelb gefärbten, chlorhaltigen Oel, welches bei starker Abkühlung erstarrt, bei Zimmertemperatur wieder flüssig wird. Zur Reinigung benützt man die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Chlorcalciummethode: Man löst das Oel in Aether, versetzt mit überschüssigem, gepulvertem Chlorcalcium, kocht kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt und versetzt den Rückstand mit Wasser. Auch nach dieser Reinigung wird die Verbindung nicht fest.

Erhitzt man sie 5 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure auf 150° , so wird sie in Benzoësäure und salzsaures ζ -Chlorhexylamin zerlegt.

Nach dem Abfiltriren von der Benzoësäure und Eindampfen des Filtrats erhält man das Chlorhydrat als schwach gefärbten Syrup,

¹⁾ Journ. d. russ. Ges. 30, 606.

welcher über Schwefelsäure zu einem sehr hygroskopischen Krystallbrei erstarrt. Mit Platinchlorid resultirt ein in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer lösliches, in gelben Schuppen krystallisirendes Platindoppelsalz, welches bei 213—214° schmilzt.

0.1450 g Sbst.: 0.1132 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1627 g Sbst.: 5.3 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1339 g Sbst.: 0.0387 g Pt.

[Cl.(CH₂)₆.NH₂.HCl]₂.Pt.Cl₄. Ber. C 21.16, H 4.45, N 4.12, Pt 28.63.

Gef. » 21.29, » 4.67, » 4.44, » 28.90.

Setzt man zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes unter guter Kühlung Alkali, so wird das gechlorte Amin in schwach gefärbten Oeltropfen von ausgeprägtem, basischem Geruch in Freiheit gesetzt. Seine ätherische Lösung liefert mit ätherischer Pikrinsäure, wenn man von der ersten etwas unreinen Fällung abgiesst, bei weiterem Pikrinsäurezusatz ein gelbes, fein krystallinisches Pikrat, welches sich spielend leicht in Alkohol löst und durch Umkrystallisiren aus Alkoholäther in reiner Form gewonnen wird. Es schmilzt bei 115°.

0.2500 g Sbst.: 0.1001 g AgCl.

NH₂.(CH₂)₆.Cl.C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. Cl 9.72. Gef. Cl 9.89.

Erwärmt man die wässrige Suspension des ζ-Chlorhexylamins, so geht es alsbald, indem die alkalische Reaction verschwindet (analog dem δ-Chlorbutylamin¹⁾ und dem ε-Chloramylamin²⁾) unter intramolekularer Veränderung in Lösung. Ueber die hierbei entstehenden Producte (unter denen sich das Hexamethylenimin, (CH₂)₆>NH, befindet) gedenke ich demnächst eingehend zu berichten; ich möchte an dieser Stelle nur kurz bemerken, dass man zu der gechlorten Base mit viel besserer Ausbeute von dem kürzlich beschriebenen³⁾ ε-Phenoxy-capronsäurenitril C₆H₅O.(CH₂)₅.CN ausgehend durch Reduction und Ersatz des Phenoxy's durch Chlor gelangt: da die auf letzterem Wege entstehende Base — wie die Untersuchung der Benzoylverbindung, des Chloroplatinats und des Pikrats zeigte — mit der aus Hexamethylen-diamin gewonnenen identisch ist, so kann ihre Constitution als sichergestellt gelten, d. h. es findet ebenso wie beim Pentamethylen-diamin durch Destillation mit Chlorphosphor keine Veränderung der Polymethylenkette statt.

Versuche mit Heptamethylen-diamin, NH₂.(CH₂)₇.NH₂.

Zur Darstellung des Dibenzoylheptamethylen-diamins reducirt man Pimelinsäurenitril in der kürzlich angegebenen Weise⁴⁾ mit Natrium, verjagt

¹⁾ Gabriel, diese Berichte 24, 3231 [1902].

²⁾ Gabriel, diese Berichte 25, 415 [1893].

³⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, diese Berichte 38, 178, 964 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 2203 [1905].

den Alkohol, verdünnt mit Wasser, äthert aus und schüttelt mit Benzoylchlorid durch. Das durch einmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigte Benzoylproduct wird, da es mit Chlorphosphor nur träge reagirt am besten auch durch vorsichtiges Erwärmen über freier Flamme in das Bisimidchlorid verwandelt.

1.7-Dichlorheptan, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_7\text{Cl}$.

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt ganz analog der Bildung des Dichlorhexans. Es wird in derselben Weise vom Benzonitril durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure befreit, durch Wasserdampfdestillation gereinigt, und stellt dann eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die unter 28 mm Druck völlig constant bei 120° übergeht (Ausbeute ca. 60 pCt. der Theorie).

0.1733 Sbst.: 0.3155 g CO_2 , 0.1221 g H_2O . — 0.2276 g Sbst.: 0.3543 g Ag Cl.

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_7\text{Cl}$. Ber. C 49.77, H 8.28, Cl 41.98.

Gef. » 49.65, » 7.88, » 41.75.

Mit überschüssigem Phenolnatrium in alkoholischer Lösung liefert das Chlorid das mit Wasserdampf nicht flüchtige, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer lösliche, bei 53° schmelzende, bereits von Solonina (l. c.) dargestellte 1.7-Diphenoxyheptan.

0.1263 g Sbst.: 0.3709 g CO_2 , 0.0957 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{OC}_6\text{H}_5$. Ber. C 80.28, H 8.45.

Gef. » 80.09, » 8.48.

7-Chlorheptylamin, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$.

Destillirt man Dibenzoylheptamethylendiamin mit Chlorphosphor im Vacuum, so wird neben mit Wasserdampf flüchtigen Producten (Dichlorheptan und Benzonitril) ein nicht flüchtiges, chlorhaltiges, beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrendes Oel gebildet, welches keinen ganz scharfen Schmelzpunkt besitzt, sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Aether, fast gar nicht in Ligroin löst, durch Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln jedoch nicht ganz rein erhalten werden kann. Eine vollständige Reinigung gelingt erst, wenn man den Körper in der beschriebenen Weise an Chlorcalcium bindet, die Verbindung durch Wasser zersetzt, den auf Thon getrockneten Krystallbrei in warmem Aether löst und langsam unter Zusatz von Ligroin erkalten lässt. Man erhält so die Benzoylverbindung des 7-Chlorheptylamins als feines, schneeweisses Krystallpulver, welches bei 63° schmilzt.

0.1288 g Sbst.: 0.3136 g CO_2 , 0.0925 g H_2O . — 0.1643 g Sbst.: 0.0936 g AgCl. — 0.1314 g Sbst.: 6.9 ccm N (28.5, 750 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_7\text{Cl}$. Ber. C 66.3, H 7.87, N 5.52, Cl 14.08.

Gef. » 66.4, » 8.03, » 5.67, » 14.01.

Erhitzt man die Benzoylverbindung mit der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure 5 Stunden auf 150°, so findet eine vollständige Abspaltung des Benzoylrestes statt. Man filtrirt von der Benzoësäure, dampft die etwas dunkel gefärbte Flüssigkeit ein und erhält so das Chlorhydrat des 7-Chlorheptylamins als dunkel gefärbten Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Mit Platinchlorid liefert die wässrige Lösung des Salzes ein gelbes Platinsalz, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 203° schmilzt.

0.1231 g Sbst.: 0.1086 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1170 g Sbst.: 0.0327 g Pt.

[Cl.(CH₂)₇.NH₂.HCl]₂Pt.Cl₄. Ber. C 23.51, H 4.96, Pt 27.54.

Gef. » 23.72, » 4.80, » 27.93.

Aus dem salzsauren Salz setzt gut gekühlte Kalilauge das freie 7-Chlorheptylamin als basisch riechendes Oel in Freiheit, welches beim Erwärmen mit Wasser ähnlich wie die niederen gechlorten Homologen intramolekular verändert wird. Ueber diese Veränderung soll nach Beschaffung grösserer Mengen Material berichtet werden.

417. Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel: Ueber die Oxydation des *o*-Phenylendiamins.

(VII. Mittheilung über Chinoide.)

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Juni 1905.)

Bei der Oxydation der aromatischen Orthodiamine, die eingehend untersucht worden ist, haben sich bisher keine Anzeichen für die Bildung von Chinoniminen ergeben. Aus dem *o*-Phenylendiamin hat zuerst Peter Griess¹⁾ mit Eisenchlorid das bekannte Oxydationsproduct von der Zusammensetzung C₁₂H₁₀N₄ erhalten, das durch die Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp²⁾ als Diaminophenazin aufgeklärt worden ist. Nach F. Ullmann und F. Mauthner³⁾ begleitet diese Verbindung ein Nebenproduct, das Aminooxyphenazin.

Silberoxyd und namentlich Bleisuperoxyd wirkt auf die ätherische Lösung von *o*-Phenylendiamin lebhaft ein; arbeitet man unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Kühlung, so entsteht ein äusserst

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 142 [1860].

²⁾ Diese Berichte 22, 355 [1889] und 23, 841 [1890]; vergl. auch O. Fischer u. O. Heiler, diese Berichte 26, 378 [1893]; O. Fischer und O. Jonas, diese Berichte 27, 2782 [1894]; O. Fischer, diese Berichte 37, 552 [1904].

³⁾ Diese Berichte 35, 4302 [1902]; 36, 4026 [1903].