

Ueberschusses an Alkali ging die Benzolsulfoverbindung vollkommen in Lösung und konnte daraus mit Salzsäure gefällt werden. Die Analyse des aus Alkohol-Aether umkrystallisirten, bei 103—104° schmelzenden Productes zeigte, dass reines Dibenzolsulfoheptamethylen-diamin vorlag.

0.1868 g Subst.: 12.1 ccm N (29°, 755 mm).

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot (CH_2)_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Ber. N 6.83. Gef. N 7.02.

Mit der Schwierigkeit der Bildung des Heptamethylenimins aus dem Heptamethylen-diamin stimmt übrigens die früher von uns hervorgehobene Thatsache, dass bei der Reduction des Pimelinsäurenitrils sich im Gegensatz zum analogen Vorgang beim Aethylen- und Trimethylen-Cyanid nur das offene Diamin und kein cyclisches Imin bildet.

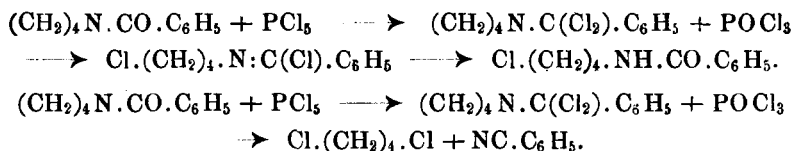
660. J. v. Braun und E. Beschke: Die Aufspaltung des Pyrrolidins nach der Halogenphosphormethode.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. November 1906.)

Die Aufspaltung der cyclischen Imine durch Chlor- und Bromphosphor besitzt, abgesehen vom allgemein theoretischen Interesse, welches sie als principiell neue Reaction bietet, auch eine mehr praktische Bedeutung dort, wo das betreffende Imin ein leicht zugängliches ist; denn die halogenhaltigen Aufspaltungsproducte bilden ein bequemes und nach zahlreichen Richtungen verwendbares Material für Syntbesen. So verhält es sich mit dem Piperidin, so mit dem Tetrahydrochinolin. Weniger leicht zugänglich sind Alkylderivate des Piperidins, wie die Pipekoline und das Coniin, ferner Derivate des Indols, wie z. B. das α -Methyldihydroindol, über deren Verhalten gegen Fünffach-chlor- und -brom-Phosphor z. Th. schon berichtet worden ist, z. Th. in demnächst erscheinenden Publicationen berichtet werden soll. Noch weniger leicht zugänglich von cyclischen Iminen ist das niedere Ringhomologe des Piperidins, das Pyrrolidin; wenn auch die Darstellung dieser Base heute noch eine so umständliche ist, dass eine Verwerthung der bei ihrer Aufspaltung zu erzielenden Resultate nach synthetischen Richtungen kaum erwartet werden kann, so hielten wir es doch für wichtig, im Anschluss an das sechsgliedrige Piperidin das Verhalten dieses einfachsten fünfgliedrigen Ringsystems bei der Aufspaltung zu studiren, und haben uns daher der Mühe unterzogen, eine grössere Quantität Pyrrolidin zu bereiten. Wir fanden dann — unseren Erwartungen gemäss —, dass das Benzoylpiperrolidin

sich bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid genau so wie Benzoylpiperidin verhält; mit Phosphorpentachlorid wird es mit derselben Leichtigkeit je nach den Temperaturbedingungen entweder zum Benzoyl- δ -Chlorbutylamin oder zum 1.4-Dichlorbutan aufgespalten:



Mit PBr_5 liefert es genau wie Benzoylpiperidin das Dibromid $\text{Br}.\text{(CH}_2)_4.\text{Br}$. Sollte es also künftig einmal gelingen, das Pyrrolidin zu einem ebenso leicht zugänglichen Körper zu machen, wie es heute das Piperidin ist, so dürfte durch die vorliegende Untersuchung auch ein leicht gangbarer Weg für die Synthese der 1.4-Dihalogenderivate des Butans gegeben sein.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Zur Bereitung des Pyrrolidins wählten wir den vor einer Reihe von Jahren von Gabriel¹⁾ vorgezeichneten Weg, den wir nur an einigen Stellen zu vereinfachen und zu verbessern suchten. Dieser Weg geht bekanntlich vom Trimethylenbromid aus: durch Kochen mit etwas weniger als $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Phenolnatrium wird das Bromid in Bromphenoxypropan, $\text{Br}.\text{(CH}_2)_3.\text{OC}_6\text{H}_5$, übergeführt, dieses durch Cyankali um in das Nitril $\text{CN}.\text{(CH}_2)_3.\text{OC}_6\text{H}_5$ verwandelt [oder auch das Chlorbromid $\text{Cl}.\text{(CH}_2)_3.\text{Br}$ wird erst in das gechlorte Nitril $\text{Cl}.\text{(CH}_2)_3.\text{CN}$ und dieses dann in das Phenoxyitril übergeführt], das Nitril zu Phenoxybutylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\text{(CH}_2)_4.\text{NH}_2$ reducirt, darin der Phenolrest durch Chlor ersetzt und endlich das Chlorbutylamin $\text{Cl}.\text{(CH}_2)_4.\text{NH}_2$ durch Alkali in Pyrrolidin verwandelt.

Beim Verarbeiten grösserer Mengen fanden wir vor allem, dass es zweckmässig ist, die bei der Einwirkung von Phenolnatrium auf Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung entstehenden Producte [$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\text{(CH}_2)_3.\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{Br}.\text{(CH}_2)_3.\text{OC}_6\text{H}_5$ und unverändertes $\text{Br}.\text{(CH}_2)_3.\text{Br}$] wegen der Schwerflüchtigkeit des Brompropylphenyläthers nicht mit Wasserdampf zu behandeln, sondern nach dem Abdestilliren des Alkohols und Trocknen direct der fractionirten Destillation zu unterwerfen und zwar nicht bei gewöhnlichem Druck, wobei immer eine kleine Zersetzung stattfindet, sondern im Vacuum unter Verwendung eines Linnemann'schen Aufsatzes. Man kann so eine sehr glatte Trennung der drei recht verschieden siedenden Verbindungen erzielen und durch einmalige Destillation fast das ganze, in der Reactionsmasse enthal-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3231 [1891]; vergl. auch Lohmann, das. S. 2640.

tene Bromphenoxypropan herausarbeiten; es destillirt (bei 15 mm Druck) nachdem fast das ganze Trimethylenbromid unterhalb von 70° übergegangen ist, fast constant mit nur einem kleinen Vor- und Nachlauf bei 133°. Bei der darauf folgenden Condensation mit Cyankalium wandten wir etwas längeres (8–9-stündiges) Kochen an und unterwarfen das Nitril direct, ohne es durch Destillation oder Krystallisation zu reinigen, sondern lediglich nach dem Trocknen in ätherischer Lösung, der Reduction, die wir mit je 100 g rohem Nitril, 200 g Natrium und 2½ L gut getrocknetem Alkohol ausführten; die geringen, in dem rohen Nitril enthaltenen Verunreinigungen sind nicht weiter störend, da dem Reductionsproduct nach Abblasen des Alkohols das Phenoxybutylamin durch Salzsäure frei von Verunreinigungen entzogen wird. Aus 1 kg Trimethylenbromid konnten wir so unter Rückgewinnung von beinahe 400 g Br. (CH₂)₃.Br 220 g reines Phenoxybutylaminchlorhydrat gewinnen.

Als Nebenproduct bei der Reduction des Phenoxybutyronitrils tritt regelmässig das noch nicht beschriebene Amid C₆H₅O.(CH₂)₃.CO.NH₂ auf, welches von der Base Dank seiner Unlöslichkeit in Salzsäure getrennt werden kann und aus verdünntem Alkohol in schönen weissen Blättchen vom Schmp. 80° krystallisirt.

0.1378 g Subst.: 9.9 ccm N (23°, 750 mm).

C₆H₅O(CH₂)₃CONH₂. Ber. N 7.8. Gef. N 8.0.

Zur Abspaltung des Phenolrestes aus dem Phenoxybutylamin wandten wir statt der von Gabriel benutzten Chlorwasserstoffsäure rauchende Bromwasserstoffsäure an, welche bereits unterhalb von 100° den Phenolrest quantitativ unter Bildung von

δ-Brombutylamin, Br.(CH₂)₄.NH₂,

ablöst.

Man erhitzt das salzsaure Salz des Phenoxybutylamins mit der vierfachen Menge Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.82 10 Stdn. lang unter Druck im Wasserbade, befreit die rothbraune, stark nach Phenol riechende Flüssigkeit durch Ausäthern vom Phenol und erhält beim Eindampfen eine rothbraune, feste Krystallmasse. Das Salz wurde zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, dann in wenig Wasser aufgenommen und mit ²/₁₀-Natriumpikratlösung versetzt; nachdem der zuerst ausfallende, etwas ölige Niederschlag abfiltrirt worden war, wurde bei weiterem Zufügen von Natriumpikrat ein schönes, in derben, gelben Säulen krystallisirendes Pikrat erhalten, welches bei 127° schmolz und bei der Analyse folgende Werthe lieferte.

0.1628 g Subst.: 0.0810 g AgBr.

Br(CH₂)₄NH₂.C₆H₃N₃O₇. Ber. Br 21.0. Gef. Br 21.13.

Zur Darstellung von Pyrrolidin wird nach beendeter Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Phenoxybutylamin lediglich das Phenol durch Ausäthern entfernt; dann wird alkalisch gemacht, kurze Zeit erwärmt und das aus Brombutylamin entstandene Pyrrolidin mit Wasserdampf übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Benzoylpyrrolidin, $(\text{CH}_2)_4\text{N.CO.C}_6\text{H}_5$.

Das Pyrrolidin, welches man aus Brombutylamin erhält, ist so rein, dass es, ohne vorher fractionirt zu werden, direct der Benzoylirung unterworfen werden kann. Zu diesem Zweck dampft man die salzsaure Lösung ein, macht alkalisch und schüttelt in der Kälte mit Benzoylchlorid. Die als Oel abgeschiedene Benzoylverbindung wird mit Aether aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit verdünnter Kalilauge gewaschen, über geschmolzener Pottasche getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum rectificirt. Sie geht unter 12 mm Druck constant bei $190-191^\circ$ über und stellt, ähnlich dem Benzoylpiperidin, eine glycerinähnliche, farblose, mit Wasser und verdünnten Säuren nicht mischbare Flüssigkeit dar. Zum Erstarren konnte sie noch nicht gebracht werden.

0.2434 g Sbst.: 17.2 ccm N (18° , 760 mm).

$(\text{CH}_2)_4\text{N.CO.C}_6\text{H}_5$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.1.

Die Ausbeute aus 220 g Phenoxybutylaminchlorhydrat beträgt 160 g Benzoylpyrrolidin = 83 pCt. der Theorie. Gegenüber der viel schlechteren Ausbeute von Gabriel ist dies wohl dadurch zu erklären, dass er die freie Base isolirt hat, was bei deren Leichtflüchtigkeit mit mehr Verlusten als die Isolirung der Benzoylverbindung verknüpft ist.

Benzoylpyrrolidin und Chlorphosphor.

Die Anordnung der Versuche und der Verlauf der Reactionen mit Phosphorpentachlorid waren genau dieselben, wie es früher ausführlich für das Piperidin angegeben worden ist¹⁾, sodass wir uns bei der Beschreibung kurz fassen können.

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

Man schmilzt äquivalente Mengen Benzoylpyrrolidin und Chlorphosphor durch vorsichtiges Erwärmen mit freier Flamme und erhält die resultirende, hellgelbe Flüssigkeit etwa 1 Std. lang am Rückflusskühler in heftigem Sieden, wobei sie sich immer dunkler färbt. Wie beim Piperidin²⁾, ist es wichtig, das Erhitzen nicht zu früh zu unterbrechen, da es sonst aus dem beim Piperidin angeführten Grunde schwer ist, das Aufspaltungsproduct zu isoliren. Man giesst dann auf Eis, wobei das Phosphoroxychlorid zerstört wird, treibt mit Wasserdampf die stets in kleiner Menge mit entstehenden flüchtigen Aufspaltungsproducte $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$ und $\text{Cl.}(\text{CH}_2)_4.\text{Cl}]$ ab und kühlt den Rückstand, in welchem sich ein dunkelbraunes, zähes Oel befindet, ab. Zur Entfernung der geringen Mengen, aus Benzonitril entstan-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 37, 2915 [1904]; 38, 2336 [1905].

²⁾ Vergl. diese Berichte 38, 2336 [1905].

dener Benzoësäure nimmt man das Oel in Aether auf, schüttelt mit Natronlauge aus und lässt den Aether bei niedriger Temperatur verdunsten. Das zurückbleibende Oel erstarrt, falls die Aufspaltung richtig geleitet worden ist, nach einigem (in der Regel erst zwei- bis drei-tägigem) Stehen zu einem nur von wenig Oel durchtränkten, festen Körper, der auf Thon abgepresst und zur Reinigung wie das Benzoyl- ϵ -Chloramylamin aus Aether- oder Aether-Petroläther umkrystallisirt wird. In reinem Zustande ist der Körper schneeweiss und schmilzt bei 48—49°. Er ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, leicht löslich und kann beim langsamen Verdunsten seiner ätherischen Lösung zuweilen in prachtvollen, centimeterlangen, spiessigen Krystallen erhalten werden.

0.1898 g Sbst.: 0.4321 g CO₂, 0.1198 g H₂O.

C₆H₅CONH(CH₂)₄Cl. Ber. C 62.41, H 6.61.

Gef. » 62.10, » 6.90.

Die Ausbeute an der ganz reinen Verbindung beträgt gegen 30 pCt. der Theorie.

Benzoyl- δ -Jodbutylamin, C₆H₅.CO.NH.(CH₂)₄J.

Beim Kochen mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung wird im gechlorten Product das Chlor leicht gegen Jod ausgetauscht. Man erhält das Benzoyljodbutylamin nach dem Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf als feste, etwas gelbliche Krystallmasse, die ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das gechlorte Amid zeigt und aus Aether-Ligroïn in Form dünner farbloser Krystallnadeln vom Schmp. 58° erhalten wird.

0.1264 g Sbst.: 0.0974 g AgJ.

C₆H₅CONH(CH₂)₄J. Ber. J 41.9. Gef. J 41.6.

Dass in den beiden halogenhaltigen Amidn die normale (CH₂)₄-Kette enthalten ist, folgt daraus, dass aus ihnen sowohl das (bereits bekannte) Benzoylphenoxybutylamin als auch das (gleichfalls bekannte) Chlorbutylamin (vergl. Gabriel, l. c.) leicht erhalten werden kann.

Benzoylphenoxybutylamin, C₆H₅.CO.NH.CH₂)₄.OC₆H₅, entsteht, wenn man die Jodverbindung mit Phenolnatrium in alkoholischer Lösung kocht, aus Alkohol abdestillirt und das halogenfreie, beim Erkalten nach einiger Zeit erstarrende Oel aus Petroläther umkrystallisirt. Es zeigt den richtigen Schmp. 72° und ergab bei der Analyse:

0.1491 g Sbst.: 0.4165 g CO₂, 0.0981 g H₂O.

C₆H₅CONH(CH₂)₄OC₆H₅. Ber. C 75.83, H 7.06.

Gef. » 75.18, » 7.31.

δ -Chlorbutylamin, Cl.(CH₂)₄.NH₂, wird gebildet, wenn man die gechlorte Benzoylverbindung mit der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure im Rohr mehrere Stunden auf 120° erwärmt. Der von Benzoësäurekrystallen

durchsetzte Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, zur Entfernung der Benzoesäure ausgeäthert, die saure Lösung eingedampft und das zurückbleibende Chlorbutylaminchlorhydrat nach Gabriel in das Pikrat verwandelt. Dasselbe schmolz bei 120° und ergab bei der Analyse:

0.1562 g Sbst.: 0.0661 g AgCl.

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. Cl 10.54. Gef. Cl 10.43.

1.4-Dichlorbutan, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$.

Wenn man das Gemenge von Benzoylpyrrolidin und Chlorphosphor nach der Verflüssigung aus einem Fractionirkolben destillirt, so geht es unter Hinterlassung eines kleinen harzigen Rückstandes zwischen 100° und 115° über. Das Destillat wird in Wasser gegossen, das Gemenge von Benzonitril und Dichlorbutan mit Wasserdampf abgeblasen (im Rückstand von der Wasserdampfdestillation hinterblieb gar nichts) und zur Zerstörung des Benzonnitrils mehrere Stunden mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt. Das durch Waschen mit verdünntem Alkali von der Benzoesäure befreite Dichlorbutan wird nochmals mit Wasserdampf abgeblasen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es siedet unter 12 mm bei 53—54°, bei gewöhnlichem Druck bei 161—163° (ohne Zersetzung) und stellt eine angenehm aromatisch (ganz ähnlich dem Dichlorpentan) riechende, farblose Flüssigkeit dar. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt.

0.1834 g Sbst.: 0.2531 g CO_2 , 0.1053 g H_2O . — 0.1506 g Sbst.: 0.3350 g AgCl.

$(\text{CH}_2)_4\text{Cl}_2$. Ber. C 37.79, H 6.29, Cl 55.90.
Gef. » 37.63, » 6.37, » 55.77.

Benzoylpyrrolidin und Phosphorpentabromid.

Aequivalente Mengen von Bromphosphor und Benzoylpyrrolidin schmelzen schon bei geringem Erwärmen zu einer rothbraunen, beim Erkalten fest werdenden Flüssigkeit zusammen, die man, ähnlich wie beim Piperidin¹⁾, zweckmässig nicht bei gewöhnlichem Druck, sondern im Vacuum destillirt. Das bei etwas über 100° übergehende, schwach gelb gefärbte Destillat wird ganz ähnlich, wie vorhin beim Dichlorbutan angegeben, erst mit kaltem Wasser, dann mit Wasserdampf behandelt, zur Zerstörung des Benzonnitrils mit rauchender Bromwasserstoffsäure verseift, das Dibrombutan nochmals mit Wasserdampf abgetrieben, getrocknet und fractionirt. Es siedet unter 12 mm unzer setzt bei 82°, entsprechend den Angaben von Hamonet²⁾, der es aus dem bei der Elektrolyse von β -amyloxypropionsaurem Kalium,

¹⁾ Diese Berichte 37, 3210 [1904].

²⁾ Compt. rend. 132, 345 [1901].

$C_5H_{11}O.(CH_2)_2.CO_2K$, entstehendem Amyloxybutan, $C_5H_{11}O.(CH_2)_4.O$
 C_5H_{11} , durch Erhitzen mit BrH dargestellt hat. Die Ausbeute beträgt
 auch etwa 70 pCt. der Theorie.

0.1672 g Sbst.: 0.2900 g $AgBr$.

$Br.(CH_2)_4.Br$. Ber. Br 74.07. Gef. Br 73.80.

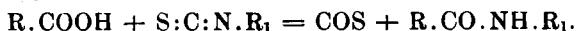
Aus der von Hamonet bereits ausgeführten Ueberführung des
 Dibrombutans in Adipinsäure, folgt mit Sicherheit dessen Constitution,
 und bei der dem Bromphosphor ganz analogen Wirkungsweise des Chlor-
 phosphors kann auch im Dichlorbutan die Stellung 1.4 der Chloratome
 als ziemlich sicher angenommen werden. Das von Gustavson und
 Demjanoff schon vor längerer Zeit¹⁾ aus Tetramethyldiamin er-
 haltene Dibrombutan dürfte wohl ähnlich wie ihr aus Pentamethylen-
 diamin dargestelltes Dibrompentan ein unreiner Körper gewesen sein.

661. Otto Diels und Erich Beccard: Zur Kenntniss acylierter Allylamine.

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

(Eingegangen am 26. November 1906.)

Bekanntlich reagiren die Senföle mit organischen Säuren unter
 Entwicklung von Kohlenoxysulfid und Bildung alkylirter Säureamide:



So gelang es z. B. Kay²⁾, durch Erhitzen von Benzoëssäure mit
 Allylsenföl Allylbenzamid ohne Schwierigkeit in grösseren Mengen
 darzustellen.

Wir haben diese Versuche aufgegriffen, in der Hoffnung, das
 Benzoylderivat des Allylamins für synthetische Versuche verwerthen
 zu können, wobei wir vor allem an die Synthese von Amino- und
 Oxyamino-Säuren dachten. Für die Darstellung derartiger Verbindungen
 aus Allylbenzamid kommen mehrere Methoden in Betracht,
 von denen uns am aussichtsreichsten die Umwandlung in Halogenide
 und deren Umsetzung mit Natriummalonester erschien.

Freilich ist das von Kay entdeckte Allylbenzamid kein sehr
 geeignetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Halogeniden;
 denn bei der Behandlung mit Halogenwasserstoff findet zwar in sehr
 geringem Betrage eine normale Addition an die Doppelbindung statt,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 543.

²⁾ Diese Berichte 26, 2848 [1893].