

Das Chlorhydrat der Base  $C_{20}H_{41}N_3$  wird erhalten, wenn man die Base mit Salzsäure zur Trockne eindampft, den festen Rückstand auf Thon trocknet, in Alkohol löst und mit Aether versetzt. Es fällt in feinen, weissen Kryställchen aus, die keinen Schmelzpunkt haben, sondern sich beim Erhitzen allmählich zersetzen.

0.1345 g Subst.: 0.1299 g AgCl.

$C_{10}H_{41}N_3 \cdot 3HCl$ . Ber. Cl 24.6. Gef. Cl 23.9.

Das Platindoppelsalz fällt sofort auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base als rother krystallinischer, auch in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Es beginnt sich bei  $215^{\circ}$  zu schwärzen und schmilzt bei  $229^{\circ}$  unter Aufschäumen.

0.1224 g Subst.: 0.1161 g  $CO_2$ , 0.0520 g  $H_2O$ . — 0.1068 g Subst.: 4.5 ccm N ( $22^{\circ}$ , 742 mm). — 0.1293 g Subst.: 0.406 g Pt.

$(C_{20}H_{41}N_3 \cdot 3HCl)_2(PtCl_4)_3$ . Ber. C 25.53, H 4.69, N 4.5, Pt 31.2.

Gef. » 25.86, » 4.75, » 4.6, » 31.4.

Das Goldsalz erhält man in concentrirter Lösung als gelben Niederschlag, der sich in heissem Wasser ziemlich leicht löst und sich beim Br-kalten in gelben Kryställchen vom Schmp.  $170-171^{\circ}$  abscheidet.

0.1310 g Subst.: 0.0575 g Au.

$(C_{20}H_{41}N_3 \cdot 3HCl) \cdot 3AuCl_3$ . Ber. Au 44.0. Gef. Au 43.9.

#### Piperidin-Methylpyrrolidiniumbromid und Ammoniak

setzen sich mit einander ebenso träge, vielleicht noch etwas träger als das Bispiridiniumbromid, um. Als Product einer längeren Einwirkung erhielten wir eine kleine Menge eines basischen, mit Wasserdampf ebenfalls nicht flüchtigen Oels, aus dem wir aber bei der geringen Quantität keinen einheitlichen Körper isoliren konnten. Auch als wir einen sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak anwandten, konnten wir keine leichtere Umsetzung erzielen.

#### 692. J. v. Braun und E. Beschke: Synthese von 1.4-Halogenäthern und 1-4-Dihalogenverbindungen des Butans.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. December 1906.)

Wie ganz kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, lassen sich aus dem Pyrrolidin durch Chlorphosphor und Bromphosphor mit Leichtigkeit Dichlorbutan und Dibrombutan erhalten, und wir halten es für wahrscheinlich, dass vom Augenblick an, wo man in genügend einfacher Weise zum Pyrrolidin wird gelangen können, diese Darstellung der

<sup>1)</sup> Braun und Beschke, diese Berichte 39, 4119 [1906].

Butandihalogenverbindungen mit zu den bequemsten und einfachsten zählen wird. Da ihrer heutigen Anwendung die Schwierigkeit der Synthese grösserer Mengen Pyrrolidin hindernd im Wege steht, und wir andererseits für eine Reihe synthetischer Versuche nicht unerheblicher Mengen Dibrombutan bedurften, so sahen wir uns veranlaßt, uns nach anderen, bequemeren Wegen umzusehen.

Die nächstliegende Reaction — die Einwirkung von Natrium auf  $\beta$ -Jodäthylphenyläther  $J.(CH_2)_2.O C_6 H_5$  — die beim  $\gamma$ -Jodpropyläther  $J.(CH_2)_3.O C_6 H_5$  verhältnismässig glatt zum Diphenoxyhexan  $C_6 H_5 O.(CH_2)_6.O C_6 H_5$  und darauf zu den 1.6-Dihalogenhexanderivaten führt, lässt sich, wie schon Hamonet beobachtet hat<sup>1)</sup>, und wie wir bei einer Variation der Versuchsbedingungen feststellen konnten, nicht durchführen, indem Aethylen als Hauptreactionsproduct gebildet wird. Dagegen schien es uns nicht aussichtslos, in einem anderen Aethylenderivat — dem Aethylencyanid — ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese zu finden: bekanntlich liefert das Aethylencyanid bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung an basischen Producten Tetramethyldiamin,  $NH_2.(CH_2)_4.NH_2$ , Pyrrolidin und Ammoniak; da nun das Benzoylpyrrolidin mit  $PCl_5$  und  $PBr_5$  Dichlorbutan und Dibrombutan liefert, da ferner bei dem Benzoylderivat des Tetramethyldiamins entsprechend dem Verhalten des Penta-, Hexa- und Heptamethyldiamins<sup>2)</sup> gleichfalls die Bildung dieser beiden Verbindungen unter der Einwirkung von Chlor- und Bromphosphor zu erwarten war, und da endlich Benzamid lediglich in Chlor- resp. Bromwasserstoff (neben Benzonitril) zerfällt, so schien es nicht aussichtslos, das Aethylencyanid nach dem Ladenburg'schen Verfahren zu reduciren, die gesammten basischen Producte zu benzoyliren und das Gemenge der Benzoylverbindungen mit Chlor- oder Bromphosphor zu behandeln: neben Benzonitril konnte nur Dichlor- oder Dibrom-Butan entstehen. Das letztere ist nun thatsächlich der Fall, indessen erhielten wir bei der Ausführung der Versuche so schlechte Ausbeuten an den Halogenkörpern, dass wir darauf verzichteten die Methode durch Aenderungen zu verbessern und vorzogen den folgenden Weg zu betreten, der zwar auch noch etwas weitläufig ist, immerhin aber bequemer erscheint als der, bei welchem die Synthese des Pyrrolidins als nothwendige Zwischenetappe auftritt.

In Gemeinschaft mit A. Steindorff und C. Müller wurde von dem Einen von uns gezeigt<sup>3)</sup>, dass die Spaltung der Imidchloride sich auch auf complicirt zusammengesetzte Aetherbasen  $NH_2.(CH_2)_x.OR$

<sup>1)</sup> Compt. rend. 136, 96 [1902].

<sup>2)</sup> Braun und Müller, diese Berichte 38, 2340 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 956 [1905]: 39, 4110 [1906].

anwenden lässt, und es war zu erwarten, dass auch das  $\delta$ -Phenoxybutylamin,  $C_6H_5O.(CH_2)_4.NH_4$ , keine Ausnahme machen würde: dass seine Benzoylverbindung  $C_6H_5CO.NH.(CH_2)_4.OC_6H_5$  beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid  $Cl.(CH_2)_4.OC_6H_5$  liefern würde, welches, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, in Dichlorbutan  $Cl.(CH_2)_4.Cl$  und nach dem Austausch des Chlors gegen Jod  $[J.(CH_2)_4.OC_6H_5]$  und Spaltung mit Jodwasserstoffsäure in Dijodbutan  $J.(CH_2)_4.J$  übergehen musste. In Anbetracht des kürzlich studirten Verhaltens der Imidbromide<sup>1)</sup> erschien es ferner möglich, dass das Amid mit  $PBr_5$  Brombutylphenyläther  $Br.(CH_2)_4.OC_6H_5$  und weiterhin Dibrombutan  $Br.(CH_2)_4.Br$  liefern würde.

Wenn sich auch diese letzte Erwartung als irrthümlich erwies — die Einwirkung von  $PBr_5$  auf Benzoylphenoxybutylamin verläuft wenig erquicklich —, so zeigte sich doch auf der anderen Seite, dass die Reaction mit Phosphorpentachlorid einen ausserordentlich glatten Verlauf in dem gewünschten Sinne nimmt: Chlor- und Jod-Phenoxybutan, Dichlor- und Dijod-Butan lassen sich aus Phenoxybutylamin auf recht einfache Weise bereiten, und da auch die Darstellung grösserer Mengen von Benzoylphenoxybutylamin nur verhältnismässig wenig Zeit und Mühe erfordert, so dürften diese vier chlor- und jod-haltigen Derivate des Butans schon jetzt in die Reihe der nicht allzu schwer zugänglichen Substanzen gerückt sein. Mit ihrer synthetischen Verwendung nach verschiedenen Richtungen sind wir zur Zeit beschäftigt.

#### Versuche mit Aethylencyanid<sup>2)</sup>.

Wenn man Aethylencyanid nach der Ladenburg'schen Vorschrift mit Natrium und Alkohol reducirt, die sauer gemachte Reactionsflüssigkeit mit Wasserdampf vom Alkohol befreit, dann wieder alkalisch macht und mit Benzoylchlorid behandelt, so erhält man das Gemenge der Benzoylverbindungen in Form einer dunkelbraunen, beinahe ganz festen Masse, deren Menge etwa 30 pCt. der Theorie beträgt. Zur Reinigung wäscht man mit ganz wenig Aether, wobei die Farbe heller wird, und trocknet dann sorgfältig.

Beim Zusammenbringen mit Chlorphosphor findet, wenn man schwach erwärmt, eine mit Chlorwasserstoffentwicklung verbundene Verflüssigung statt: bei der Destillation geht ein beträchtlicher Theil bei  $85^0-90^0$  (25 cem) über, bald darauf aber beginnt eine so starke Zersetzung, dass die Destillation unterbrochen werden muss. Ganz ähnlich — nur unter noch stärkerer Zersetzung — verläuft die Destillation mit Phosphorpentabromid. In beiden Fällen enthalten die Destillate neben den Phosphoroxyhalogenverbindungen ( $POCl_3$  und  $POBr_3$ ) wesentlich Benzonitril und nur wenig  $Cl.(CH_2)_4.Cl$  resp.  $Br.(CH_2)_4.Br$ ; denn wenn man sie in Wasser giesst und mit Wasserdampf behandelt, so zeigt das übergelohende Oel in beiden Fällen den nahezu reinen Geruch des Benzo-

<sup>1)</sup> Braun und Müller, diese Berichte 39, 2018 [1906].

<sup>2)</sup> Dieselben wurden zum grössten Theil von Hrn. Dr. C. Müller ausgeführt.

nitrils und destillirt zum grössten Teil beim Siedepunkt dieses letzteren. Das Dichlorbutan und Dibrombutan in der Reaktionsmasse enthalten sind, folgt daraus, dass man bei der Umsetzung mit Phenolnatrium in beiden Fällen 1.4-Diphenoxybutan erhält, welches identisch ist mit der aus reinem Dichlor- oder Dibrom-Butan entstehenden Phenoxyverbindung (vergl. weiter unten); aus der Menge des Diphenoxybutans konnten wir aber schliessen, dass die Halogenbutane höchstens in einer Ausbeute von 33 pCt., bezogen auf das Gemenge der Benzoylverbindungen, bezw. von 10 pCt., bezogen auf das Aethylencyanid, entstehen, und da auch die Darstellung dieses letzteren in grösseren Mengen eine zeitraubende Operation ist, so verzichteten wir bald auf eine Fortsetzung der Versuche in dieser Richtung. Höchstwahrscheinlich liegt der Grund des Misserfolges darin, dass bei Gegenwart von viel Halogenwasserstoff (durch Benzamid gebildet) die glatte Spaltung des Imidchlorids und Imidbromids aus Dibenzoyltetramethyldiamin verhindert wird, vielleicht aber auch darin, dass im Tetramethyldiamin die Entfernung der beiden Amidgruppen noch eine zu geringe ist, um einen so glatten Zerfall durch Chlor- und Brom-Phosphor zu bedingen, wie er bei den höheren Homologen beobachtet worden ist; auch Aethylendiamin lässt sich ja, kürzlich gemachten Beobachtungen zu Folge, nicht nach derselben Methode glatt in Aethylenchlorid und -Bromid verwandeln.

#### Darstellung des Benzoyl-phenoxy-butylamins.

Die Darstellung grösserer Mengen Phenoxybutylamin über das Trimethylenbromid, Bromphenoxypropau und Phenoxybuttersäurenitril hinweg, ist kürzlich<sup>1)</sup> beschrieben worden. Zur Darstellung der Benzoylverbindung schüttelt man das Reductionsproduct des Phenoxybutyronitrils mit Salzsäure aus und benzoylirt nach dem Alkalisieren direct, ohne die in sehr reinem Zustande vorliegende Base noch besonders zu reinigen. Das Benzoylirungsproduct scheidet sich schneeweiss aus und braucht für die Umsetzung mit Chlorphosphor nur gut getrocknet zu werden. Aus 1 kg Br.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.Br gewinnt man neben 400 g unveränderten Trimethylenbromids etwas über 300 g Benzoylverbindung, und die Darstellung dieser Quantität beansprucht bei einiger Uebung nur wenige Tage.

#### Chlorbutyl-phenyl-äther, Cl.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Phosphorpentachlorid und Benzoylphenoxybutylamin schmelzen, wenn man sie im molekularen Verhältniss mischt, bei gelindem Erwärmen unter Salzsäure-Entwicklung zu einem Gemenge von Phosphoroxychlorid und dem Imidchlorid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(Cl):N.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Beim Destilliren erhält man ein zwischen 100° und 260° übergehendes Destillat, welches sich erst gegen Ende gelb färbt. Man giesst in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 4119 [1906].

kaltes Wasser, leitet zur Entfernung der Hauptmenge des Benzonitrils kurze Zeit Wasserdampf durch, äthert den Rückstand aus, trocknet und fractionirt. Nach einem geringen, aus Benzonitril bestehenden Vorlauf destillirt der gechlorte Aether ganz constant bei 147° (12 mm) als farblose, stark lichtbrechende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1443 g Sbst.: 0.3475 g CO<sub>2</sub>, 0.0978 g H<sub>2</sub>O. — 0.2110 g Sbst.: 0.1615 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.Cl. Ber. C 65.04, H 7.04, Cl 19.24.  
Gef. » 65.33, » 4.45, » 18.92.

Mit Phenolnatrium setzt sich der Chlorbutylphenyläther quantitativ um zu dem schon von Grignard<sup>1)</sup> aus Bromphenetol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.O.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Br, und Magnesium in kleiner Menge erhaltenen Butandiol-diphenyläther, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, welcher in kaltem Alkohol schwer löslich ist und daraus in weissen Blättchen vom Schmp. 99° krystallisirt.

0.1440 g Sbst.: 0.4180 g CO<sub>2</sub>, 0.1003 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 79.34, H 7.46.  
Gef. » 79.35, » 7.79.

0.2964 g Sbst. in 24.534 g Benzol gaben eine Schmelzpunkterniedrigung von 0.257°.

Ber. M 242. Gef. M 240.

#### 1.4-Dichlor-butan, Cl.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.Cl,

entsteht aus dem gechlorten Phenyläther, wenn man ihn mit concentrirter Salzsäure auf eine Temperatur nicht unter 130° erhitzt, den Rohrinhalt ausäthert, die ätherische Lösung zur Entfernung des Phenols mit Natronlauge ausschüttelt, den Aether verdampft und das zurückbleibende Chlorid zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt. Es zeigte den kürzlich gefundenen Sdp. 53—58° unter 12 mm Druck.

0.1600 g Sbst.: 0.3593 g AgCl.

Cl.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.Cl. Ber. Cl 55.90. Gef. Cl 55.56.

#### Jodbutyl-phenyl-äther, J.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

bildet sich ziemlich quantitativ in bekannter Weise aus dem Chloräther und Jodnatrium in alkoholischer Lösung, siedet bei 155—160° (15 mm) und erstarrt in reiner Form zu weissen, in allen Lösungsmitteln leicht löslichen Blättchen vom Schmp. 43—44°.

0.1970 g Sbst.: 0.3164 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O. — 0.1789 g Sbst.: 0.1523 g AgJ.

J.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 43.47, H 4.71, J 46.01.  
Gef. » 43.80, » 5.01, » 46.00.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 138, 1048 [1904].

1.4-Dijod-butan, J.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.J,

welches schon Hamonet aus dem Diamyläther des Butanglykols erhalten hat<sup>1)</sup>, bildet sich leicht und quantitativ, wenn der Jodäther mit der 4-fachen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure 6 Stunden auf 100° erhitzt wird. Die dunkelrothe Flüssigkeit geht nach dem Entfernen des Phenols und Trocknen im Einklang mit den Angaben von Hamonet bei 120—125° (12 mm) farblos über und erstarrt im Eis zu einer Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur wieder schmilzt.

0.2449 g Sbst.: 0.3700 g AgJ.

J.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.J. Ber. J 81.93. Gef. J 81.62.

## Benzoyl-phenoxy-butylamin und Bromphosphor

setzen sich zum Imidbromid nur theilweise um. Der grösste Theil der Benzoylverbindung wird durch Bromphosphor anderweitig verändert: wahrscheinlich findet entsprechend den ganz kürzlich von Autenrieth<sup>2)</sup> an einfachen Phenoläthern gemachten Beobachtungen eine Bromirung des aromatischen Kerns statt. Will man also zum 1.4-Dibrombutan gelangen, so ist man genöthigt, aus dem Chlorbutylphenyläther das Diphenoxybutan darzustellen und daraus durch Bromwasserstoff die Phenolreste abzuspalten. Die Reaction verläuft bei 130—140° recht glatt und liefert ein Dibromid, welches mit dem bei der Aufspaltung des Pyrrolidins erhaltenen identisch ist.

## 693. J. v. Braun: Ueber die ξ-Brom-önanthylsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. December 1906.)

Vor zwei Jahren hat A. v. Baeyer gelegentlich seiner bekannten Untersuchungen über die Einwirkung der Caro'schen Säure auf Ketone aus dem Suberon das unbeständige ξ-Lacton  $(\text{CH}_2)_6 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$  und daraus die ξ-Oxyönanthylsäure, OH.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.CO<sub>2</sub>H, dargestellt, welche durch Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoffsäure in die ξ-Brom- und ξ-Jod-Oenanthylsäure übergeführt werden konnte<sup>3)</sup>. Nachdem bei dem zum Zwecke der Synthese des Heptamethylenimins unternommenen Versuchen<sup>4)</sup> das Nitril C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.CN erhalten worden war, lag

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 33, 513 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 4098 [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 858 [1900].

<sup>4)</sup> Braun und Müller, diese Berichte 39, 4110 [1906].