

1.4-Dijod-butan, J.(CH₂)₄.J,

welches schon Hamonet aus dem Diamyläther des Butanglykols erhalten hat¹⁾, 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.(CH₂)₄.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 Autenrieth²⁾ 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.(CH₂)₆.CO₂H, dargestellt, welche durch Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoffsäure in die ξ-Brom- und ξ-Jod-Oenanthylsäure übergeführt werden konnte³⁾. Nachdem bei dem zum Zwecke der Synthese des Heptamethylenimins unternommenen Versuchen⁴⁾ das Nitril C₆H₅O.(CH₂)₆.CN erhalten worden war, lag

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 33, 513 [1905].

²⁾ Diese Berichte 39, 4098 [1906].

³⁾ Diese Berichte 33, 858 [1900].

⁴⁾ Braun und Müller, diese Berichte 39, 4110 [1906].

es nahe, daraus die Phenoxyönanthylsäure, $C_6H_5O.(CH_2)_6.CO_2H$ und weiterhin die Bromönanthylsäure darzustellen, um zu sehen, ob es wohl möglich sei, daraus durch Bromwasserstoffabspaltung zu dem von Baeyer nur ungenügend charakterisirten ξ -Lacton zu gelangen, ähnlich wie man von der δ -Chlorvaleriansäure zum Valerolacton $O.(CH_2)_4.CO^1)$ und noch leichter von der γ -Chlorbuttersäure zum Butyrolacton $O.(CH_2)_3.CO^2)$ kommen kann.

Für die Darstellung der gebromten Säure gelang es nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten einen Weg zu finden, der ihre Darstellung in grösserer Menge leicht gestattet, zum Lacton war es indessen nicht möglich zu kommen. Man kann die Säure längere Zeit unter Rückfluss kochen, ohne dass merkliche Mengen des Lactons entstehen, und es hat sich sogar herausgestellt, dass die Säure am zweckmässigsten durch Destillation gereinigt werden kann. Man stösst also bei der Bildung des achtgliedrigen Lactonringes auf einen ähnlichen Widerstand wie bei der Bildung des achtgliedrigen Heptamethylenimin-Ringes, und damit steht die grosse, von Baeyer festgestellte Unbeständigkeit des einmal gebildeten Lactons in Einklang.

Phenoxy-önanthylsäure lässt sich in quantitativer Ausbeute gewinnen, wenn man das aus Jodhexylphenyläther durch Condensation mit Cyankalium entstehende Nitril mit einer Lösung von überschüssigem Natrium in Alkohol unter Zusatz einer geringen Menge Wasser drei Stunden kocht. Nach dem Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf und Fällen der klaren, alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhält man die neue Verbindung als feste, weisse Krystallmasse, die sich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löst und nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Petroläther bei $56-57^{\circ}$ schmilzt.

0.1258 g Sbst.: 0.3220 g CO_2 , 0.0928 g H_2O .

$C_6H_5O.(CH_2)_6.CO_2H$. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 69.94, » 8.25.

Das Silbersalz der Säure erhält man, wenn man die Säure mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Ammoniak behandelt, filtrirt und mit Silbernitrat versetzt. Es bildet ein weisses, feines, ziemlich lichtbeständiges Krystallpulver, das sich in heissem Wasser etwas löst.

0.1370 g Sbst.: 0.0446 g Ag.

$C_6H_5O.(CH_2)_6.CO_2Ag$. Ber. Ag 32.83. Gef. Ag 32.60.

¹⁾ Funk, diese Berichte 26, 2576 [1893].

²⁾ Henry, Bull. soc. chim. [2] 45, 341 [1886].

ξ -Brom-önanthylsäure. Lässt man auf ξ -Phenoxyönanthylsäure bei Temperaturen über 100° Bromwasserstoffsäure einwirken, so tritt leicht tiefgreifende Zersetzung ein. Schon bei ca. 80° lässt sich aber der Phenolrest glatt durch Brom ersetzen, wenn man überschüssige, rauchende Bromwasserstoffsäure anwendet und die Einwirkung längere Zeit (7–9 Stdn.) vor sich gehen lässt. Man äthert das braune, stark nach Phenol riechende Reactionsproduct aus, verdampft den Aether und behandelt das Gemenge von Phenol und gebromter Säure mit Wasserdampf. Hierbei findet zweierlei statt: das Phenol destillirt über, und die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Bromönanthylsäure wird durch das heisse Wasser so verändert, dass sie als Oxysäure in Lösung geht und die Flüssigkeit die Reactionen des freien Bromwasserstoffs zeigt. Filtrirt man die heisse Lösung von geringen harzigen Verunreinigungen ab und dampft unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure ein, so beginnt die Flüssigkeit beim Concentriren sich zu trüben, und nach dem Abdampfen des grössten Theils des Wassers scheidet sich wieder die durch Wirkung der concentrirten Bromwasserstoffsäure regenerirte Bromönanthylsäure als bräunliches, beim starken Abkühlen erstarrendes Oel ab. Man nimmt mit ganz wenig Aether auf, setzt eine reichliche Menge Ligroïn zu, wodurch in der Kälte eine Fällung erzeugt wird, kocht einige Zeit und filtrirt heiss. Der bereits stark verminderte Rückstand wird noch ein bis zwei Mal in ähnlicher Weise behandelt, die Filtrate vereinigt und eingedampft: die Bromheptylsäure hinterbleibt hierbei als gelbes, bereits bei Zimmertemperatur erstarrendes Oel, hat aber noch keinen scharfen Schmelzpunkt. Zur völligen Reinigung kann man entweder das Ausziehen mit Aether-Ligroïn mehrere Male wiederholen, oder, wie später gefunden wurde, die Destillation zu Hülfe nehmen: unter 12 mm Druck destillirt die Säure bei 165 – 167° als wasserhelles Oel über und erstarrt in der Vorlage schnell zu einer weissen Krystallmasse, die bei 30 – 31° schmilzt und erst nach wochenlangem Liegen sich gelblich färbt.

Die Ausbeute beträgt 80 pCt., auf Phenoxyönanthylsäure bezogen.

0.1461 g Sbst.: 0.2134 g CO_2 , 0.0833 g H_2O . — 0.1475 g Sbst.: 0.1316 g AgBr.

Br. $(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Ber. C 40.19, H 6.22, Br 38.28.

Gef. » 39.90, » 6.39, » 37.97.

Der Beobachtung von Baeyer's entsprechend, wurde gefunden, dass die Säure sich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Ligroïn leicht löst.

Kocht man die Bromönanthylsäure unter Rückfluss, so färbt sie sich dunkler, siedet aber ganz ruhig ohne nennenswerthe Entwicke

lung von Bromwasserstoff-Dämpfen und scheint keinerlei tiefgreifende Zersetzung zu erleiden, wenn das Kochen nicht allzu lange fortgesetzt wird. Kleinere Mengen gaben beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck, und zwar zwischen 280° und 300°, im wesentlichen unverändert über.

Dieses Verhalten der ξ -Bromönanthylsäure bei Temperaturerhöhung und gegen heisses Wasser ist insofern bemerkenswerth und wurde deshalb in dieser kurzen Mittheilung eingehender beschrieben, weil es im grossen Ganzen übereinstimmt mit dem Verhalten der β - und noch mehr der α -gebromten Säuren: auch diese letzteren werden beim Kochen mit Wasser bekanntlich in Oxyssäuren übergeführt (die β -Säuren liefern daneben z. Th. ungesättigte Säuren) und lassen sich unzersetzt destilliren, während die γ - und δ -Säuren leicht Lactone liefern: eine grosse Entfernung des Broms vom Carboxyl ruft also ein ähnliches Verhalten hervor wie eine nahe Nachbarschaft zu demselben.

Hrn. Dr. C. Müller möchte ich für die Mitwirkung bei diesen Versuchen bestens danken.

694. J. v. Braun und E. Schmitz: Umwandlung des Coniins in Dichlor-octan und Dibrom-octan.

(Vorläufige Mittheilung).

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Göttingen].

(Eingegangen am 8. Dezember 1906).

Von den alkylierten Derivaten des Piperidins ist das Coniin eines der am leichtesten zugänglichen — namentlich in Form der Benzoylverbindung, welche für die Aufspaltung cyclischer Basen durch Chlor- und Brom-Phosphor als Ausgangspunkt dient: denn wie der Eine von uns vor einem Jahre gezeigt hat¹⁾, lässt sich das Coniin aus dem Gemenge der im Schierling enthaltenen Alkaloide gerade in Form seiner Benzoylverbindung am leichtesten quantitativ isoliren. Wir haben nun in Anschluss an die in den letzten Jahren mit Piperidin angestellten Versuche begonnen, auch die Aufspaltung des Coniins und die synthetische Verwendung der hierbei auftretenden Producte zu studiren, und möchten, da wir aus äusseren Gründen verhindert sind, die Untersuchung gemeinsam fortzusetzen, in dieser vorläufigen Mittheilung über die bisher gewonnenen Resultate berichten. Dieselben be-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3108 [1905]