

Die Konstitution der Trimethylbase folgt aus der Umwandlung mit Jodmethyl in das bei 90° schmelzende Tetramethyldiamido-diphenylmethan, welches zur Charakterisierung in die Dimethyl-Dicyan-Verbindung (Schmp. 155°) verwandelt wurde.

0.1014 g Sbst.: 16.9 ccm N (14.5°, 742 mm).

$[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$. Ber. N 18.7. Gef. N 19.0.

Was das Zustandekommen der Diphenylmethanbase und des komplizierteren Reaktionsprodukts betrifft, so legt die Analogie mit der Formaldehyd-Reaktion nahe, anzunehmen, daß aus dem Amido-benzylkörper primär der Komplex $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{OH}$ abgespalten wird, der dann in die Komponente B ein- oder zweimal eingreifen kann: ich hoffe, daß es mir vielleicht durch Variation der Komponente A gelingen wird, die komplizierteren Produkte der Reaktion in analysierbarer Form zu fassen und so eine festere Stütze diesem ersten Erklärungsversuch der interessanten Reaktion zu geben.

369. J. v. Braun: Charakterisierung primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Hilfe von 1.5-Dibrom-pentan.

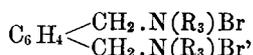
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1908.)

Seit der Entdeckung des 1.5-Dibrompentans oder, besser gesagt, der Methode, die dieses Bromid zu einem leicht zugänglichen Körper gemacht hat, hatte ich verschiedentlich Gelegenheit, Amine primärer, sekundärer und tertiärer Natur damit in Reaktion zu bringen und habe auch einiges aus dem experimentellen Material bereits in früheren Publikationen gelegentlich mitgeteilt, so besonders die Darstellung von aromatischen und aliphatischen tertiären Piperidinen, deren ich für die Darstellung der Bromcyan-Aufspaltungsprodukte cyclischer Basen bedurfte; es sind auch bereits von anderen Seiten einige Male Versuche mit dem Dibrompentan nach dieser Richtung angestellt worden. Wenn ich in dieser Mitteilung diesem Gegenstand eine zusammenfassende Schilderung widme, so geschieht dies aus dem Grunde, weil fortgesetzte Versuche mich zu der Überzeugung geführt haben, daß das Dibrompentan, abgesehen davon, daß es ein bequemes Ausgangsmaterial für die Synthese stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen darstellt, auch einen Wert als diagnostisches Mittel zur Erkennung verschiedener Klassen von Aminen besitzt. Es ist in eine

Reihe zu stellen mit dem vor einigen Jahren von Scholtz¹⁾ empfohlenen *o*-Xylylenbromid, dem es sich im großen und ganzen ähnlich verhält, vor dem es aber, dank der einheitlicheren Natur des Reaktionsverlaufs, nicht unwesentliche Vorteile besitzt. Bei der Einwirkung von Xylylenbromid auf Amine hängt das Resultat, abgesehen von der primären, sekundären oder tertiären Natur der Base auch noch davon ab, ob sie der aliphatischen oder aromatischen Reihe angehört, in letzterem Fall ferner noch von dem Umstand, ob der Benzolkern in *o*-Stellung zum Stickstoff nicht substituiert ist, einen oder endlich zwei Substituenten trägt: denn es liefern primäre Fettbasen tertiäre Dihydroisindolderivate, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N.R$, von basischem Charakter, primäre aromatische Amine, die in *o*-Stellung nicht substituiert sind, gleichfalls tertiäre Dihydroisindolderivate, die jedoch keinen basischen Charakter besitzen, und daneben in geringer Menge Xylylendiaminderivate, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2.NHR \\ CH_2.NHR \end{array} \right\rangle$, primäre aromatische Basen mit einem Substituenten in *o*-Stellung bloß Derivate des Xylylendiamins, solche mit zwei *o*-Substituenten reagieren endlich gar nicht. Sekundäre aliphatische Amine liefern cyclische Ammoniumverbindungen, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle NR_2.Br$, sekundäre aromatische dagegen, auch wenn sie in *o*-Stellung nicht substituiert sind, Derivate des Xylylendiamins, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2.NR_2 \\ CH_2.NR_2 \end{array} \right\rangle$, die nach Partheil und Schumacher²⁾ auch aus nicht aromatischen, sekundären Basen entstehen können, wenn man bei Gegenwart von Wasser arbeitet.

Tertiäre Fettamine bilden Diammoniumverbindungen,



oder nach Partheil²⁾ und Schumacher²⁾ gebromte Mono-Ammoniumbromide, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2.N(R_3)Br \\ CH_2.Br \end{array} \right\rangle$, während tertiäre aromatische Amine überhaupt nicht reagieren. Gegenüber diesem recht bunten Bild finden wir beim Dibrompentan Verhältnisse, die sich in wenigen einfachen Linien zu einer Skizze vereinigen lassen: denn es verschwindet hier der Unterschied zwischen der aromatischen und aliphatischen Natur der Base, und es kommt demnach der Unterschied zwischen dem primären, sekundären und tertiären Charakter viel deutlicher, in leichter zu erkennender Weise zum Vorschein:

1. Primäre Amine liefern, wenn sich am Stickstoff eine offene Kette, ein hydrierter Kohlenstoffring, ein heterocyclischer Ring oder

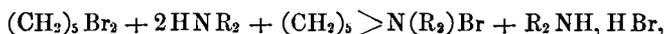
¹⁾ Diese Berichte **31**, 1907 [1898]. ²⁾ Diese Berichte **31**, 591 [1898].

ein in *o*-Stellung nicht substituierter Benzolring befindet, mit Dibrompentan ohne eine Spur von Pentamethyldiaminderivaten, tertiäre Piperidine,



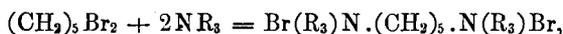
die sämtlich basische Eigenschaften besitzen und durch Destillation leicht rein erhalten werden können. Nur wenn der Benzolkern in *o*-Stellung zur Amidogruppe einen oder zwei Substituenten trägt, erfolgt nach Versuchen von Scholtz und Wassermann¹⁾ die Bildung von Pentamethyldiaminderivaten, $\text{R.NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH.R}$.

2. Sekundäre Amine der Fettreihe, Piperidin usw., liefern mit Dibrompentan ausschließlich quartäre, leicht zu fassende Piperidiniumverbindungen,



die auch bei sekundären aromatischen Basen das Hauptreaktionsprodukt darstellen, neben kleinen Mengen tertiärer Pentamethyldiaminbasen, $\text{R}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NR}_2$, welche nur dann als einiges Produkt auftreten, wenn der Benzolkern in *o*-Stellung zum Stickstoff substituiert ist.

3. Tertiäre Amine liefern, unabhängig von dem fett- oder aromatischen Charakter der Base und von dem Mengenverhältnis der Komponenten nur Diammoniumbromide,



die jedoch zur Charakterisierung sich nur zu eignen scheinen, wenn eine tertiäre cyclische Base (wie Pyridin, Methylpiperidin, usw.) vorliegt: denn die Derivate der tertiären aliphatischen Amine zeichnen sich im allgemeinen durch große Hygroskopizität aus, und die der aromatischen Basen bilden sich äußerst langsam. Zusammenfassend kann man also sagen, daß sich das Dibrompentan außer zur Charakteristik primärer und sekundärer Basen auch zur Charakterisierung cyclischer tertiärer Amine eignen dürfte und somit namentlich in der Alkaloidreihe gute Anwendung finden kann.

Primäre Amine.

Die Bildung tertiärer Piperidine mit Hülfe von Dibrompentan ist schon an vielen Beispielen untersucht worden: ich selbst habe z. B. das Verhalten von Methyl-, Butyl-, Isoamyl- und Benzylamin, von Anilin, *p*-Toluidin, *p*-Bromanilin gegen Dibrompentan beschrieben²⁾, M. Luft³⁾

¹⁾ Diese Berichte **40**, 852 [1907].

²⁾ Diese Berichte **37**, 3210 [1904]; **40**, 3914 [1907].

³⁾ Diese Berichte **38**, 4044 [1905].

stellte aus 4-Aminoantipyrin und Dibrompentan das Antipyrilpiperidin dar, und Scholtz und Wassermann (l. c.) haben kürzlich auf demselben Wege das *m*- und *p*-Tolyl-, das *p*-Nitrophenyl-, das β -Naphthylpiperidin und mehrere andere Verbindungen dieser Reihe isoliert. (Aus *o*-Toluidin, *o*-Nitranilin, α -Naphthylamin, *etc.* *m*-Xylidin und analog substituierten Basen der aromatischen Reihe stellten sie, wie bereits erwähnt, Pentamethyldiaminderivate dar.) Ebenso glatt wie in allen diesen Fällen vollzieht sich auch die Umsetzung mit Dibrompentan, wenn es sich um eine primäre Base mit größerem oder komplizierter gebautem Molekül handelt. Ich habeneuerdings zweisolche Fälle unter den Händen gehabt: das Phenoxybutylamin, $C_6H_5O.(CH_2)_4.NH_2$, und das Camphylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$. Die Beschreibung des ersteren möchte ich nach einer Übereinkunft mit Hrn. Geh. Rat Gabriel unterlassen, da einer seiner Schüler mit der Untersuchung des Phenoxybutylpiperidins beschäftigt ist¹⁾, dagegen soll mit wenigen Worten auf das Camphylpiperidin eingegangen werden.

Es entsteht, wenn man 3 Mol. Camphylamin mit 1 Mol. Dibrompentan unter Zusatz von etwas Äther auf dem Wasserbad erwärmt, zu dem von einem Krystallbrei erfüllten Kolben Wasser und verdünnte Säure setzt, den Äther abhebt, die saure Lösung alkalisch macht und zur Trennung von Camphylamin und Camphylpiperidin mit etwas überschüssigem Benzolsulfochlorid durchschüttelt. Das Gemenge von Benzolsulfoamphylamin und der tertiären Base wird mit Äther aufgenommen und die tertiäre Base der ätherischen Lösung mit verdünnter Säure wieder entzogen. Nach dem Freimachen mit Alkali und Trocknen erhält man sie in theoretischer Ausbeute als wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit, die unter 10 mm Druck bei 134—135° siedet.

0.1397 g Sbst.: 0.4178 g CO_2 , 0.1562 g H_2O .

$C_{10}H_{17}N < C_5H_{10}$. Ber. C 81.45, H 12.21.

Gef. » 81.65, » 12.42,

Das Pikrat ist in Alkohol und selbst in etwas alkoholhaltigem Äther leicht löslich und schmilzt bei 117°.

0.1636 g Sbst.: 17.6 ccm N (14.5°, 753 mm).

$C_{15}H_{27}N.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 12.44. Gef. N 12.48.

Das Benzolsulfo-camphylamin stellt ein rötliches, zähes Öl dar, welches auch bei wochenlanger Abkühlung nicht erstarrt und entsprechend der Größe des mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenwasserstoffrestes in verdünntem Alkali unlöslich ist.

Sekundäre Amine.

Von sekundären Aminen habe ich bisher bloß das Verhalten des Piperidins gegen Dibrompentan beschrieben. Ganz ähnlich wie

¹⁾ Vgl. diese Berichte 40, 427 [1907].

Piperidin reagieren auch sekundäre Fettbasen, z. B. Diäthyl- und Diisoamylamin.

Diäthylamin wird zweckmäßig unter Zusatz von etwas Äther oder Chloroform unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad in Reaktion gebracht. Man setzt, nachdem kein Dibrompentan Geruch mehr wahrzunehmen ist, zu der von einem Krystallbrei erfüllten Masse Bromwasserstoff zu, schüttelt die saure Lösung mit Äther aus, macht alkalisch, entfernt das Diäthylamin durch kurzes Durchleiten eines Wasserdampfstromes, übersättigt mit Alkali, filtriert die sich als schnell erstarrendes, braunes Öl abscheidende quartäre Piperidiniumverbindung über Glaswolle und reinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther.

Das Diäthyl-piperidiniumbromid $C_5H_{10}N(C_2H_5)_2.Br$ stellt weiße, glänzende Blättchen dar, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und bei 257° schmelzen, dabei in Bromäthyl und Äthylpiperidin zerfallend.

Zur Analyse gelangte das zugehörige Platinsalz, welches sich in Wasser leicht löst und bei langsamem Verdunsten der Lösung in schönen, rotgelben, bei 240° schmelzenden Kryställchen erhalten wird.

0.1293 g Sbst.: 0.1475 g CO_2 , 0.0690 g H_2O . — 0.1185 g Sbst.: 0.0334 g Pt.

$[C_5H_{10}N(C_2H_5)_2]_2Cl_6Pt$. Ber. C 31.21, H 5.78, Pt 28.17.

Gef. » 31.11, » 5.92, » 28.19.

Beim Diisoamylamin läßt sich bereits die Anwendung eines Lösungsmittels bei der Reaktion mit Dibrompentan vermeiden: die Umsetzung verläuft bei Wasserbadtemperatur intensiv, läßt sich aber durch zeitweises Herabnehmen vom Wasserbad leicht mäßigen. Man verarbeitet das Reaktionsprodukt entweder in derselben Weise wie beim Diäthylamin oder besser, indem man durch viel Alkali das Gemenge von Diamylamin und Diamylpiperidiniumbromid in Freiheit setzt, in Chloroform aufnimmt und die quartäre Verbindung daraus mit Äther fällt, während das Diamylamin leicht aus dem Filtrat regeneriert werden kann.

Das quartäre Produkt stellt prachtvolle silberglänzende Blättchen dar, die bei 115° schmelzen und auch hygroskopisch sind, so daß es schwer ist, bei der Analyse ganz genaue stimmende Werte zu erhalten (gef. z. B. Br 25.20, ber. Br 26.14).

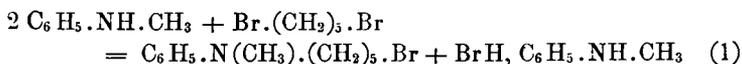
Das Golddoppelsalz und das Platindoppelsalz sind beide in heißem Wasser so gut wie unlöslich, das erstere schmilzt bei 177° , das letztere beginnt sich bei 212° zu schwärzen und ist bei 216° geschmolzen.

0.1520 g Sbst.: 0.0348 g Pt.

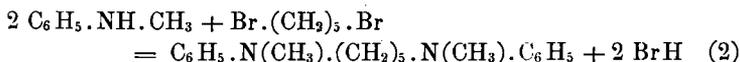
$[C_5H_{10}N(C_5H_{11})_2]_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 22.67. Gef. Pt 22.89.

Bringt man Methyl-anilin mit Dibrompentan im Verhältnis von 2 Mol. zu 1 Mol. zusammen, so findet in der Kälte auch bei längerem Stehen keine Einwirkung statt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad erfolgt nach kurzer Zeit eine Reaktion, die exotherm verläuft und deren Produkte — gerade wegen dieser Wärmeentwicklung — etwas

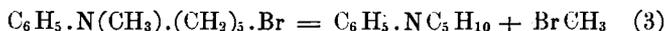
verschieden ausfallen, je nachdem man kleinere oder größere Mengen auf einmal in Arbeit nimmt: bei Anwendung nicht allzu großer Mengen findet lediglich die Bildung von Methyl-phenyl-piperidiniumbromid $C_5H_{10}N(C_6H_5)(CH_3).Br$ statt, welches kleine Quantitäten *symm.* Dimethyl-diphenyl-pentamethylendiamin, $CH_3.N(C_6H_5).(CH_2)_5.N(C_6H_5)(CH_3)$, begleiten. Vergrößert man die Menge des Ausgangsmaterials, womit eine größere Wärmeentwicklung bei der Reaktion Hand in Hand geht, die sich schließlich bis zu explosionsartigem Aufkochen steigern kann, so erleidet zwar die Ausbeute an dem Diamin keine prozentuale Verringerung, dagegen nimmt die Menge des quartären Bromids ab, und an seiner Seite tritt ein ätherlösliches, basisches Produkt auf, welches unschwer als *N*-Phenylpiperidin, $C_6H_5.NC_5H_{10}$, zu diagnostizieren war, und welches, wie sich zeigte, bei schon nicht allzu hoher Temperatur durch Zerfall des Bromids entstehen kann; die Hauptreaktion:



wird also unter diesen Umständen außer durch die Nebenreaktion



noch durch die zweite Nebenreaktion



kompliziert.

Zur Isolierung dieser Reaktionsprodukte läßt man die Reaktion solange vor sich gehen, bis die Masse erstarrt ist, nimmt dann mit Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure auf, wobei klare Lösung erfolgt, setzt nicht zu viel Alkali zu und schüttelt mit Äther das nach Gleichung (1) unverändert gebliebene Methylanilin, das nach Gleichung (2) gebildete Diamin und eventuell das nach Gleichung (3) gebildete tertiäre Piperidin aus. Die schwach alkalische Lösung enthält dann nur das

Methyl-phenyl-piperidiniumbromid; es wird durch Übersättigen der Flüssigkeit mit Alkali als ein bald erstarrendes Öl in Freiheit gesetzt, filtriert, getrocknet, in wenig Alkohol (von dem der Körper sehr leicht aufgenommen wird) gelöst und langsam mit Äther gefällt. Bei vorsichtigem Fällen erhält man die Verbindung als einen schneeweißen Brei von Krystallen, während sie sich bei schnellem Zusatz von Äther als Öl abscheidet, das nur langsam fest wird. Die Verbindung, die schwach hygroskopisch ist, schmilzt bei 170° unter Aufschäumen und zerfällt dabei glatt in Brommethyl und Phenylpiperidin, welches durch seinen Siedepunkt und das charakteristische wasserhaltige Plätinsalz identifiziert wurde. Das Bromid selbst erwies sich ganz identisch mit einem Präparat, welches aus dem kürzlich¹⁾ von mir dar-

¹⁾ Diese Berichte 40, 3921 [1907].

gestellten Jodmethylat des Phenylpiperidins durch Umsetzung mit überschüssigem Bromsilber, Eindampfen der Lösung und Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gewonnen werden konnte.

0.1839 g Sbst.: 0.1334 g AgBr.

$C_3H_{10}N(CH_3)(C_6H_5)$. Br. Ber. Br 31.25. Gef. Br 30.88.

Dimethyl-diphenyl-pentamethylendiamin. Fraktioniert man den oben erwähnten ätherischen Auszug, so geht der größte Teil im Vakuum bis 130° über und besteht aus reinem Methylanilin; war die Wärmeentwicklung bei der Reaktion groß, so folgt bei ca. 150 — 160° in wechselnder, oft ziemlich bedeutender Menge Phenyl-piperidin, welches durch Fraktionieren rein vom richtigen Siedepunkt 257° gewonnen werden kann, und es hinterbleibt ein relativ geringer Rückstand, der erst bei 250 — 260° (12 mm) überdestilliert und das Diamin darstellt. Es geht bei nochmaligem Fraktionieren unter 8 mm Druck scharf bei 244 — 245° als hellgelbe, zähe Flüssigkeit über, die allmählich zu einer festen, weißen Masse vom Schmp. 38° erstarrt.

0.1288 g Sbst.: 0.3803 g CO_2 , 0.1092 g H_2O . — 0.1744 g Sbst.: 14.3 ccm N (11° , 761 mm).

$CH_3 \cdot N(C_6H_5) \cdot (CH_2)_5 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_3$. Ber. C 80.85, H 9.22, N 9.93.

Gef. » 80.53, » 9.42, » 9.92.

Die Verbindung ist in Säuren leicht löslich, bildet aber keine gut kristallisierenden Salze. Das Pikrat, welches sich in ätherischer Lösung in gelben Flocken abscheidet, ist sowohl in Alkohol, als auch in Wasser unlöslich.

Die Ausbeute an Dimethyl-diphenyl-pentamethylendiamin ist gering und beträgt bei Anwendung zweier Moleküle Methylanilin auf 1 Mol. Dibrompentan kaum 12—13% vom Gewicht des letzteren. Man kann aber die Ausbeute steigern und das Dibrompentan in größerer Menge in die offene Stickstoffverbindung statt in den geschlossenen Piperidinkern überführen, wenn man die Menge des Methylanilins vergrößert: schon bei einer Verdreifachung steigt die Menge des Diamins auf ca. 35% vom Gewicht des angewandten Dibrompentans, so daß sogar größere Quantitäten unschwer dargestellt werden können.

Ganz analog dem Methylanilin verhält sich das Äthyl-anilin, indem es mit Dibrompentan neben kleinen Mengen des Diamins vorwiegend das quartäre Piperidiniumbromid liefert. Nur ist hier die Reaktion eine weniger intensive, die Wärmeentwicklung eine geringere, und da zugleich auch das quartäre Äthylprodukt weniger leicht wie der Methylkörper dissoziiert, so wird Phenylpiperidin nicht in nachweisbarer Menge gebildet; man bringt, nachdem die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt worden ist, nachdem die Reaktionsmasse mit Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure aufgenommen und die Lösung schwach alkalisch gemacht worden ist, nur das leicht zu trennende Gemenge von Äthylanilin und der tertiären Base zur Abscheidung.

Das Diäthyl-diphenyl-pentamethylendiamin, $C_6H_5.N(C_2H_5).(CH_2)_5.N(C_2H_5).C_6H_5$, entsteht in etwas reichlicherer Menge als in der Methylreihe (in einer Ausbeute von ca. 25 % vom Gewicht des angewandten Dibrompentans), siedet unter 7 mm Druck bei 257—259° und stellt eine schwach gelbe, zähe, nicht erstarrende Flüssigkeit dar.

0.1794 g Sbst.: 12.7 ccm N (7°, 761 mm).

$C_6H_5.N(C_2H_5).(CH_2)_5.N(C_2H_5).C_6H_5$. Ber. N 9.03. Gef. N 8.7.

Das Äthyl-phenyl-piperidiniumbromid, $C_5H_{10}N(C_2H_5).(C_6H_5).Br$, wird auch hier durch Übersättigen der schwach alkalischen Lösung mit Alkali abgeschieden und wie die Methylverbindung gereinigt. Es schmilzt bei 217° ohne Aufschäumen, und die Schmelze spaltet bis 250° kein Bromäthyl ab.

0.1842 g Sbst.: 0.1273 g AgBr.

$C_5H_{10}N(C_2H_5)(C_6H_5).Br$. Ber. Br 29.41. Gef. Br 29.41.

Abweichend von den beiden beschriebenen aromatischen Basen liefert das Methyl-*o*-toluidin (vergl. dessen Darstellung in der vorhergehenden Abhandlung auf S. 2151) mit Dibrompentan keine Spur der quartären Piperidinverbindung. Die Reaktion, die hier viel weniger intensiv ist und um vollständig zu werden ca. 12-stündiges Erwärmen erfordert, liefert eine zähe, braune Masse, die nach dem Auflösen in verdünnter Säure und Zusatz von Alkali Methyltoluidin und Dimethyl-di-*o*-tolyl-pentamethylendiamin, $CH_3.C_6H_4.N(CH_3).(CH_2)_5.N(CH_3).C_6H_4.CH_3$, abscheidet. Das letztere geht im Vakuum bei 230—233° über, zeigt bei nochmaligem Fraktionieren den Sdp. 229° unter 9 mm Druck und stellt eine farblose Flüssigkeit von glycerinähnlicher Konsistenz dar.

0.1250 g Sbst.: 0.3717 g CO_2 , 0.1103 g H_2O .

$CH_3.C_6H_4.N(CH_3).(CH_2)_5.N(CH_3).C_6H_4.CH_3$. Ber. C 81.29, H 9.68.
Gef. » 81.11, » 9.80.

Das Platinsalz der Base scheidet sich als voluminöser, orangefarbiger Niederschlag ab, verwandelt sich aber beim Umkrystallisieren aus Wasser in ein zähes, rotes Öl. Das Pikrat ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 184°.

0.1360 g Sbst.: 17.1 ccm N (19.5°, 737 mm).

$C_{13}H_{30}N_2.C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 13.93. Gef. N 13.99.

Als letztes Beispiel aus der Reihe der sekundären Amine möge noch das Tetrahydrochinolin erwähnt werden: es zeichnet sich dadurch aus, daß es ein wegen seiner Löslichkeitsverhältnisse leicht zu isolierendes Pentamethylendiaminderivat liefert, welches rein erhalten wird, wenn man Tetrahydrochinolin und Dibrompentan längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt (die Reaktion findet hier ebenso träge wie beim Methyl-*o*-toluidin statt).-die Masse in verdünnter Säure

löst, ausäthert, alkalisch macht und das noch vorhandene Tetrahydrochinolin mit Wasserdampf abbläst. Es bleibt ein braunes Öl zurück, welches bald erstarrt, in Alkohol und Holzgeist schwer, leichter in Äther und Aceton löslich ist und durch passende Behandlung mit diesen Mitteln leicht rein in glänzenden, bei 76° schmelzenden Krystallen erhalten wird.

0.1217 g Sbst.: 0.3667 g CO₂, 0.1006 g H₂O. — 0.1607 g Sbst.: 11.8 ccm N (11°, 739 mm).

C₉H₁₀N.(CH₂)₅.NC₉H₁₀. Ber. C 82.61, H 8.98, N 8.38.
Gef. » 82.20, » 9.18, » 8.51.

Das Pikrat der Base zeichnet sich durch seinen sehr niedrigen Schmelzpunkt aus: es erweicht bei ungefähr 70° und verflüssigt sich unterhalb von 90°.

0.1250 g Sbst.: 15.3 ccm N (17°, 742 mm).

C₂₃H₃₀N₂.2C₆H₅N₃O₇. Ber. N 14.14. Gef. N 13.9.

Tertiäre Amine.

Triäthylamin und Dibrompentan vereinigen sich auf dem Wasserbad innerhalb mehrerer Stunden zu einer Krystallmasse, die ohne Rücksicht auf die Mengenverhältnisse einheitlich zu sein scheint, sich in Alkohol nicht sehr leicht löst und aus der Luft so ungemein schnell Feuchtigkeit anzieht, daß nicht einmal der Schmelzpunkt einigermaßen sicher bestimmt werden konnte. Das zugehörige Platinsalz schmilzt bei 235° und löst sich leicht in warmem Wasser. Ganz ähnliche hygroskopische Verbindungen liefern Tripropyl-, Tributyl- und Triamyl-amin. Dimethyl-anilin, Dimethyl-*p*-toluidin, Dimethyl-*p*-bromanilin usw. vereinigen sich mit dem Bromid auch bei 100° so träge, daß der Reaktion keinerlei praktische Bedeutung zukommt. Näher untersucht wurde von den so entstehenden diquartären Verbindungen das Produkt aus *N*-Phenyl-piperidin, welches sich etwas schneller bildet und eine schwach rötliche, in Alkohol leicht lösliche, gleichfalls sehr hygroskopische Krystallmasse darstellt. Das dem Bromid entsprechende Chlorid liefert mit Platinchlorwasserstoffsäure ein blaßgelbes, voluminöses Platinsalz, das von heißem Wasser zwar nicht merklich gelöst wird, aber beim Erwärmen damit in ein rotes Krystallpulver vom Schmp. 216° übergeht.

0.1587 g Sbst.: 0.2337 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 0.0310 g Pt.

[(C₆H₅.NC₅H₁₀)₂(CH₂)₅]Cl₆Pt. Ber. C 40.5, H 5.00, Pt 24.37.
Gef. » 40.2, » 4.75, » 24.29.

Chinolin und Dibrompentan trüben sich bald auf dem Wasserbad und erstarren allmählich zu einer rötlichen, in kaltem Alkohol schwer löslichen Krystallmasse, die nach dem Unkrystallisieren aus

Alkohol ein gelblich-rot gefärbtes Krystallpulver darstellt, das bei 200° schmilzt, aber schon vorher zusammensintert.

0.2644 g Sbst.: 13.4 ccm N (7°, 731 mm).

Br. C₉H₇N.(CH₂)₅.C₉H₇N.Br. Ber. N 5.74. Gef. N 5.87.

Aus der Reihe der tertiären Alkaloide mögen zum Schluß noch zwei Beispiele Erwähnung finden:

Tropin und Dibrompentan (2 Mol.: 1 Mol.) erstarren auf dem Wasserbad sehr bald zu einer festen, weißen Masse, die in Alkohol schwer löslich ist, bei 282° schmilzt und an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man viel weniger Dibrompentan verwendet.

0.1844 g Sbst.: 0.1346 g AgBr.

(C₈H₁₅NO)₂.(CH₂)₅.Br₂. Ber. Br 31.25. Gef. Br 31.07.

Strychnin und Dibrompentan werden am besten auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwas Methylalkohol erwärmt. Man verdampft den Methylalkohol, zieht den Rückstand mit warmem Wasser aus, filtriert von unverändertem Strychnin, dampft ein, wäscht den Rückstand, um eventuell noch anhaftendes Dibrompentan zu entfernen, mit Alkohol und krystallisiert noch einmal aus Wasser um. Die Verbindung ist weiß und schmilzt bis 300° nicht.

0.1925 g Sbst.: 10.3 ccm N (11.5°, 756 mm). — 0.1580 g Sbst.: 0.679 g AgBr.

(C₂₁H₂₂N₂O₃)₂.(CH₂)₅.Br₂. Ber. N 6.22, Br 17.82.

Gef. » 6.31, » 18.28.

370. J. v. Braun: Synthese des *symm.* Diphenyl-cadaverins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1908.)

In der ersten Abhandlung über die Aufspaltung cyclischer Basen durch Bromcyan¹⁾ habe ich gezeigt, wie man das aus *p*-Toluidin und Dibrompentan zu erhaltende *p*-Tolyl-piperidin in *symm.* *p*-Ditolyl-cadaverin umwandeln kann. Teils um das einfachste Glied der aromatisch disubstituierten Cadaverine als solches kennen zu lernen, teils auch, um die Reduzierbarkeit seiner Nitrosoverbindung zum Dihydrazin der Pentamethylenreihe (vergl. auch die folgende Untersuchung) näher kennen zu lernen, habe ich mich bemüht, auch in den Besitz des Diphenyl-pentamethylen-diamins zu gelangen, und möchte im Folgenden

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3914 [1907].