

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. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.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.

(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO)<sub>2</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.Br<sub>2</sub>. 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.

(C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.Br<sub>2</sub>. 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.]

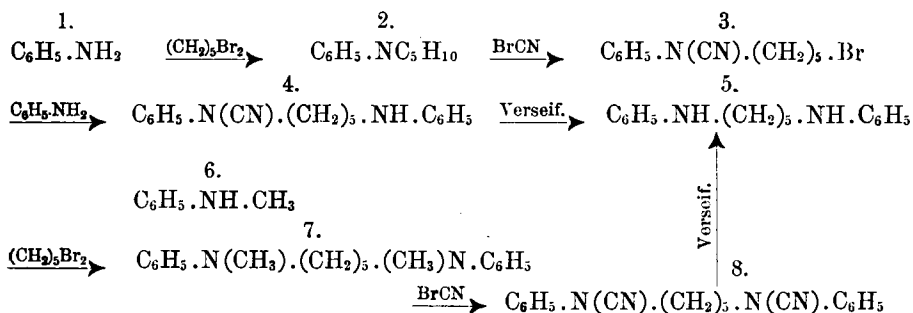
(Eingegangen am 20. Mai 1908.)

In der ersten Abhandlung über die Aufspaltung cyclischer Basen durch Bromcyan<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3914 [1907].

kurz über zwei von einander verschiedene Wege berichten, auf denen dies leicht gelingt, und welche natürlich auch über diesen Spezialfall hinaus einen allgemeinen Wert für ähnliche Umwandlungen besitzen.

Der eine Weg entspricht völlig dem bei der Tolylverbindung eingeschlagenen: Anilin (1) wird durch Dibrompentan in Phenyl-piperidin (2) verwandelt, Phenylpiperidin durch Bromcyan zu  $\epsilon$ -Bromamylcyananilin (3) aufgespalten, dieses mit Anilin kondensiert und die monocyanierte Verbindung (4) verseift. Der zweite Weg, der zwar um eine Etappe kürzer, aber für die Darstellung größerer Mengen weniger bequem ist, nimmt das Methylanilin (6) zum Ausgangspunkt. Es wird, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt, in Dimethyl-diphenylpentamethyldiamin (7) verwandelt, dieses durch Bromcyan seiner zwei Methylene beraubt und in die Dicyanverbindung (8) übergeführt, die Dicyanverbindung (8) endlich zum Diimin (5) verseift. Ein Vergleich der beiden Wege ist insofern von Interesse, als er zeigt, wie zwei verschiedene Basen Anilin und Methylanilin durch Anwendung derselben Reagenzien — Dibrompentan und Bromcyan — in dasselbe Endprodukt übergeführt werden können:



*N*-Cyan-*N*-diphenyl-pentamethyldiamin.

Wird Phenylpiperidin mit Bromcyan umgesetzt, das Umsetzungsprodukt mit Äther gut ausgezogen, die ätherische Lösung zur Entfernung der unverbrauchten Base und des unverbrauchten Bromcyans mit verdünnter Säure, dann mit Wasser ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende  $\epsilon$ -Bromamylcyananilin mit Anilin (in geringem Überschuß) versetzt, so ist die Umsetzung beim Erwärmen auf dem Wasserbade bald zu Ende. Die neue cyanierte Verbindung bildet, ähnlich wie dies in der Tolyreihe beobachtet worden ist, mit Halogenwasserstoffsäuren in Wasser schwer lösliche Salze, so daß, wenn man zur Reaktionsmasse verdünnte Chlor- oder Bromwasserstoffsäure setzt, fast das ganze Cyan-diphenyl-pentamethyldiamin als Brom- resp. Chlorhydrat niedergeschlagen wird, während nur ganz wenig neben dem Anilin in Lösung bleibt. Der zuerst ölige, bald krystallinisch erstarrende Niederschlag wird — wenn es sich um die Reindarstellung

der Cyanverbindung handelt — aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, wobei die geringen, dunkel gefärbten Verunreinigungen entfernt werden, dann in Alkohol gelöst und mit Alkali die freie cyanhaltige Base gefällt. Sie scheidet sich in der nahezu berechneten Menge als ein schnell erstarrendes Öl ab, ist in Alkohol und Äther warm leicht, kalt schwer löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in farblosen, glänzenden Kryställchen vom Schmp. 67°.

0.1240 g Sbst.: 15.8 ccm N (8.5°, 755 mm).

$C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , HCl. Ber. N 15.1. Gef. N 15.29.

Das Chlorhydrat, welches direkt beim Durchschütteln der wäßrigen Suspension mit Salzsäure resultiert, schmilzt bei 101°.

0.1421 g Sbst.: 0.0615 g AgCl.

$C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Ber. Cl 11.25. Gef. Cl 10.7.

#### *N*-Dicyan-*N*-diphenyl-pentamethyldiamin.

Bringt man das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Dimethyl-diphenyl-cadaverin mit Bromcyan zusammen, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion, erwärmt man aber auf dem Wasserbade, so findet bald eine Einwirkung statt, und die geschmolzene Masse färbt sich blaugrün. Man verreibt nach dem Erkalten wiederholt mit Wasser und verdünnter Säure und läßt einige Zeit ruhig stehen, wobei das zähe, dunkel gefärbte Öl zum größten Teil erstarrt. Man preßt auf Ton und krystallisiert aus verdünntem Alkohol, worin sich die Substanz in der Kälte ziemlich leicht löst, um. Weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 76°.

0.1219 g Sbst.: 0.3353 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1375 g Sbst.: 22.4 ccm N (11°, 737 mm).

$C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_6H_5$ . Ber. C 75.00, H 6.57, N 18.4.

Gef. » 75.02, » 6.2, » 18.8.

#### *symm.* Diphenyl-cadaverin.

Verseift man die Dicyan- oder die Monocyanverbindung in der für die Verseifung der Cyanamide üblichen Weise (durch Kochen mit 30-prozentiger Schwefelsäure), so werden beide in dasselbe cyanfreie Diimin verwandelt, welches, falls man von reinen Materialien ausging, sich beim Fällen mit Alkali in der Kälte sofort fest, anderenfalls als ein nicht erstarrendes Öl abscheidet. Es ist in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin, leicht löslich und wird durch Fällen der Ätherlösung mit Ligroin schneeweiß vom Schmp. 45° erhalten.

0.1273 g Sbst.: 0.3739 g CO<sub>2</sub>, 0.1008 g H<sub>2</sub>O. — 0.1375 g Sbst.: 12.7 ccm N (7.5°, 739 mm).

$C_6H_5 \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Ber. C 80.32, H 8.66, N 11.02.

Gef. » 80.1, » 8.8, » 11.02.

Unter vermindertem Druck siedet das Diphenyl-pentamethyldiamin fast ohne Zersetzung, und zwar destilliert es unter 10 mm Druck

bei 260—265° über. Dies Verhalten ist wichtig, denn es ermöglicht seine Reindarstellung auch aus der unreinen Monocyanverbindung, ja es macht die Isolierung dieser letzteren ganz überflüssig.

Man hat es nämlich bloß nötig, nach dem  $\epsilon$ -Bromamylcyananilin mit Anilin umgesetzt worden ist, zu der Reaktionsmasse direkt 30-prozentige Schwefelsäure zu setzen, eine Stunde zu kochen, alkalisch zu machen, das abgeschiedene Gemenge von Anilin und Diphenylpentamethylendiamin nebst den Verunreinigungen mit Äther aufzunehmen, zu trocknen und zu fraktionieren: bei 80—110° (10 mm) geht das gesamte Anilin über, dann steigt das Thermometer über 200°, und es destilliert bei der oben angegebenen Temperatur der weitaus größte Teil des Diamins fast farblos über; erst zum Schluß der Destillation machen sich Zersetzungssymptome bemerkbar, und es hinterbleibt ein dunkel gefärbter Rückstand, der etwa 15—20 % des hochsiedenden Destillats ausmacht. Die Base erstarrt schnell in der Vorlage und kann so leicht in einer Menge gewonnen werden, die nahezu dem Gewicht des angewandten Phenylpiperidins gleich ist.

Das Chlorhydrat des Diphenylcadaverins ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 193—194°.

0.1332 g Sbst.: 0.1184 g AgCl.

$C_6H_5.NH.(CH_2)_5.NH.C_6H_5, 2HCl$ . Ber. Cl 21.77. Gef. Cl 21.66.

Mit Bromcyan entsteht — am besten bei Gegenwart von etwas Äther — die oben beschriebene Dicyanverbindung, mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann das Dibenzoylderivat, das aus verdünntem Alkohol in harten glänzenden Krystallen vom Schmp. 124° krystallisiert.

0.2430 g Sbst.: 12.5 ccm N (10°, 738 mm).

$C_6H_5.CO.N(C_6H_5).(CH_2)_5.N(C_6H_5).CO.C_6H_5$ . Ber. N 6.06. Gef. N 6.03.

Die Dinitrosoverbindung fällt im ersten Augenblick als ein gelbes Öl aus, erstarrt aber schnell; sie ist in Äther leicht, in Ligroin schwer löslich und schmilzt rein bei 60°.

0.1971 g Sbst.: 31.6 ccm N (13°, 740 mm).

$C_6H_5.N(NO).(CH_2)_5.N(NO).C_6H_5$ . Ber. N 18.2. Gef. N 18.4.

Über ihr Verhalten bei der Reduktion soll in einer der sich an die folgende Abhandlung anschließenden Arbeiten über Dihydrazine berichtet werden.