

0.2073 g Sbst.: 14.7 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 ccm = 0.00336 g N) nach Jodlbaür.  
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\cdot(\text{OH})$ . Ber. N 24.28. Gef. N 23.82.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Chlorhydrat der Guanido-essigsäure (erhalten aus der dimolekularen Verbindung) mit Ammoniak versetzt. Es fiel Guanidoessigsäure unter Bildung von Chlorammonium aus.

0.1854 g Sbst.: 19.7 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 ccm = 0.00336 g N) nach Kjeldahl.  
 — 0.1420 g Sbst.: 0.0759 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1603 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. C 30.74, H 6.03, N 35.88.  
 Gef. > 30.78, > 5.98, > 35.62.

### 661. J. v. Braun: Synthese von Octo-, Deca- und Dodecamethylenverbindungen der Fettreihe.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]  
 (Eingegangen am 11. Nov. 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Leuchs.)

Nachdem mir vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> die leichte Darstellung der 1.5-Dihalogenderivate des Pertans gelungen war, und nachdem ich kurze Zeit darauf einen — allerdings etwas längeren — Weg habe finden können, der zu den analogen, an den Enden des Moleküls substituierten Derivaten des Butans<sup>2)</sup>, Hexans und Heptans<sup>3)</sup> führt, regte sich in mir der Wunsch, auch zu Dihalogenverbindungen der höheren normalen Fettkohlenwasserstoffe zu gelangen; die Synthese dieser Verbindungen schien mir deshalb besonders erstrebenswert, weil man mit ihrer Hilfe der Frage nach der Bildungsfähigkeit und Festigkeit vielgliedriger Ringkomplexe [z. B. des neuerdings<sup>4)</sup> angefochtenen Krafftischen Decamethylenimins  $(\text{CH}_2)_{10} > \text{NH}$ ] zweifellos näher treten können. Die bisher nach dieser Richtung angestellten Versuche, über die im Folgenden kurz berichtet wird, haben zunächst zur Auffindung einer relativ leichten Bildungsweise von Derivaten des Octans, Decans und Dodecans geführt und zwar unter Anwendung der seit langem bekannten synthetischen Methode von Würtz.

Im Jahre 1903 hat Hamonet<sup>5)</sup> gezeigt, daß die Verknüpfung zweier, getrennten Jodalkyl-Molekülen angehörender, organischer Reste durch Natrium dann einen wenig günstigen Verlauf nimmt, wenn man

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 2916, 3210 [1904]; **38**, 2336 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 4357 [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 2340 [1905]; **39**, 2018 [1906].

<sup>4)</sup> Blaise und Houillon, Compt. rend. **142**, 1541; **143**, 361 [1906].

<sup>5)</sup> Compt. rend. **136**, 96 [1903].

gejodete Äther der Reaktion unterwirft: Jod-phenetol,  $J.(CH_2)_2.OC_6H_5$ , liefert fast ausschließlich Äthylen und Jodphenoxypropan,  $J.(CH_2)_3.OC_6H_5$ ; es läßt sich zwar in 1.6-Diphenoxy-hexan,  $C_6H_5O.(CH_2)_6.OC_6H_5$ , überführen, aber die Ausbeute ist keine gute. Hamonet selbst gibt sie auf 60 % an, ich konnte dagegen bei einer öfteren Wiederholung seiner Versuche feststellen, daß sie zwar zuweilen 50 % erreicht, gewöhnlich aber, namentlich bei Verarbeitung größerer Mengen, bei 40—45 % stehen bleibt. Es schien mir nun von vornherein wahrscheinlich, daß je weiter das Jod im Molekül von der Phenoxygruppe abrücken würde, desto mehr seine Reaktionsfähigkeit gegen Natrium der des Jods in einem nicht anderweitig substituierten Jodalkyl sich nähern müsse, und diese Erwartung erwies sich auch als ganz zutreffend: es zeigte sich, daß  $\delta$ -Jodbutyl-phenyl-äther,  $J.(CH_2)_4.OC_6H_5$ , mit einer Ausbeute von 65 % in das schon früher in geringer Menge von Solonina<sup>1)</sup> erhaltene 1.8-Diphenoxy-octan,  $C_6H_5O.(CH_2)_8.OC_6H_5$ , übergeht, daß der  $\epsilon$ -Jodamyl-phenyl-äther,  $J.(CH_2)_5.OC_6H_5$ , das 1.10-Diphenoxy-decan,  $C_6H_5O.(CH_2)_{10}.OC_6H_5$ , mit einer Ausbeute von 75 % liefert, und daß beim  $\zeta$ -Jodhexyl-phenyl-äther,  $J.(CH_2)_6.OC_6H_5$  die Ausbeute an der Diphenoxyverbindung der Dodecanreihe,  $C_6H_5O.(CH_2)_{12}.OC_6H_5$ , über 80 % beträgt. Es ist wahrscheinlich, daß beim Jodheptylphenyläther und seinen Homologen, für die es bis jetzt noch allerdings im Gegensatz zu den niederen Homologen an brauchbaren synthetischen Methoden fehlt, die Ausbeute weiter steigen und die Eliminierung des Jods im Sinne der gewünschten Synthese einen nahezu quantitativen Verlauf nehmen wird.

Auch bei den drei bisher von mir untersuchten Jodäthern wird das Jod vollkommen aus dem organischen Molekül eliminiert. Die Jodbutyl-, Jodamyl- und Jodhexylverbindung bleiben nicht etwa zum Teil unangegriffen zurück, sondern es wird der nicht in das Diphenoxyprodukt übergehende Teil durch das Natrium teils reduziert (zu *n*-Butyl-, Amyl- und Hexylphenyläther), teils in eine ungesättigte Verbindung (Butylen-, Amylen- und Hexylenphenyläther) übergeführt, unterliegt also denselben Umwandlungen, die gelegentlich auch bei gewöhnlichen Jodalkylen unter der Einwirkung des Natriums beobachtet worden sind; ganz analoge Produkte entstehen auch, wie sich herausstellte, aus dem Jodpropyl-phenyl-äther bei der Behandlung mit Natrium, und es ist in hohem Grade bemerkenswert, daß das Jod-phenetol unter diesen Umständen nicht Vinyl- und Äthylphenyläther, sondern glatt Äthylen liefert.

Der Ersatz der Phenoxyreste durch Halogen, der sich bekanntlich bei Monophenoxyderivaten glatt und leicht durch Ein-

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **30**, 822; Chem. Zentrbl. **1899**, I, 254.

wirkung von konz. Halogenwasserstoffsäuren (am leichtesten von Jodwasserstoffsäure) erzielen läßt, bot, als ich dazu übergang, ihn bei den drei neuen Diphenoxyverbindungen durchzuführen, eine unerwartete Komplikation: es stellte sich heraus — und einstweilen dürfte es schwer fallen, einen einigermaßen plausiblen Grund dafür zu finden —, daß der Widerstand, der einer Umsetzung mit Jodwasserstoffsäure entgegengebracht wird, mit zunehmender Entfernung der Phenoxyreste im Molekül rapide wächst. Während man beispielsweise zur quantitativen Darstellung des Dijodpentans aus 1.5-Diphenoxypentan das letztere mit rauchender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden bloß auf 120° im Druckrohr zu erwärmen hat und nicht mehr als 2 ccm Jodwasserstoffsäure auf 1 g Äther anzuwenden braucht, sind beim 1.6-Diphenoxyhexan und 1.8-Diphenoxyoctan Temperaturen von 130—135° und 3 ccm Jodwasserstoff pro 1 g Äther erforderlich; beim 1.10-Diphenoxydecan muß man eine Temperatur von 150° und 4 ccm Säure anwenden, und beim 1.12-Diphenoxydodecan wird bei Anwendung dieser letzteren Quantität rauchender Jodwasserstoffsäure die Abspaltung der Phenolreste erst bei 175—180° zu einer vollständigen. Bei dieser Temperatur wird nun das entstandene Dijoddodecan teilweise bereits zersetzt, so daß man zu seiner Darstellung mit der Temperatur heruntergehen und dafür die Jodwasserstoffsäure in sehr großem Überschuß anwenden muß. Dadurch gestaltet sich natürlich die Gewinnung größerer Mengen dieses Körpers zu einer mühsameren und auch kostspieligeren, als dies bei seinen niederen Homologen der Fall ist, und da sich voraussehen läßt, daß die Kondensationsprodukte, welche die höheren Homologen des Jodhexylphenyläthers mit Natrium liefern werden, sich noch widerspenstiger gegenüber Halogenwasserstoffsäuren erweisen werden, so dürften — trotz der mit steigendem Molekulargewicht wachsenden Ausbeuten bei der Würtzschenschen Reaktion — der Synthese von Dihalogenparaffinen mit noch längeren Kohlenwasserstoffketten auf diesem Wege große Schwierigkeiten erwachsen; es wird sich vielleicht schon die Gewinnung des 1.14-Dijodtetradecans,  $J.(C_{12}H_{21})_2.J$ , in etwas größerer Menge kaum noch durchführen lassen.

Von den sehr zahlreichen Umsetzungen der neudargestellten aliphatischen Polymethylenverbindungen habe ich bis jetzt hauptsächlich diejenigen näher untersucht, aus denen sich ihre — von vornherein sehr wahrscheinliche — normale, unverzweigte Struktur ergibt: in der Deca-Reihe gelang dieser Beweis durch Überführung des Dijodids über das Nitril  $CN(C_2H_4)_{10}CN$  in die bereits bekannte Decamethylen-dicarbonensäure,  $CO_2H.(C_2H_4)_{10}.CO_2H$ , in der Dodecareihe durch Verwandlung des Dijodids in das Diamin  $NH_2.(C_2H_4)_{12}.NH_2$ , das sich mit

dem durch Reduktion des Nitrils  $\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CN}$  entstehenden Diamin identisch erwies. In der Octo-Reihe war eine Beweisführung überflüssig, da die Diphenoxyverbindung, wie bereits erwähnt, schon bekannt war.

### I. Verbindungen der Octan-Reihe.

(Mitbearbeitet von A. Trümpler.)

Als Ausgangspunkt für die Synthese der weiter unten beschriebenen Octomethylenverbindungen diente das 1.3-Chlor-brom-propan, welches sich in besserer Ausbeute als das früher<sup>1)</sup> von mir und E. Besckke benutzte Trimethylenbromid über den  $\gamma$ -Chlorpropyl- und  $\gamma$ -Jodpropylphenyläther,  $[\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$ , das Phenoxybuttersäurenitril,  $[\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$ , das  $\delta$ -Phenoxy-butylamin,  $[\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$  und endlich den  $\delta$ -Chlorbutylphenyläther,  $[\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$ , in den  $\delta$ -Jodbutyl-phenyl-äther  $[\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$ , überführen läßt. Aus je 500 g Trimethylenchlorobromid erhält man neben unverbrauchtem  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Br}$  ca. 300 g Jodbutyläther, wobei hervorgehoben sei, daß bei den einzelnen Reaktionen beliebige Mengen auf einmal verarbeitet werden können.

Wenn man den  $\delta$ -Jodbutyl-phenyl-äther mit dem dreifachen Volumen sorgfältig getrockneten Äthers übergießt und überschüssiges Natrium (das 2- bis 3-fache der theoretischen Menge) in Drahtform zusetzt, so beginnt sich die Lösung, die man zweckmäßig in Eiswasser stehen läßt, bald zu trüben; beim Natrium tritt die bekannte Blaufärbung auf, und nach einigen Stehen — am besten über Nacht — wird das sämtliche Jod in Jodnatrium übergeführt<sup>2)</sup>. Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wurde beim ersten Versuch (und dasselbe gilt auch für die weiter unten beschriebenen Versuche mit den Homologen des Jodbutylphenyläthers) die ätherische Lösung vom Bodensatz abgesaugt, der letztere mit Äther gründlich ausgewaschen und dann erst das darin enthaltene Natrium mit wenig Alkohol in Lösung gebracht; erst als sich gezeigt hatte, daß keine nachweisbaren Mengen der Jodverbindung im Äther mehr enthalten waren, somit auch keine Gefahr vorlag, daß durch Einwirkung des gebildeten Natriumäthylats auf unverbrauchten Jodäther Verbindungen resultieren können, die nicht der eigentlichen Würtzschen Reaktion ihre Entstehung verdanken, konnte das Verfahren dahin vereinfacht werden, daß man, ohne den Bodensatz von der ätherischen Lösung zu trennen, direkt Alkohol zum Zwecke der Auflösung des Natriums zusetzte. Treibt man dann

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 4357 [1906].

<sup>2)</sup> Bei Abwesenheit von Äther läßt sich zwischen Natrium und den Verbindungen  $\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  keine Reaktion erzwingen.

Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so bleibt Diphenoxyoctan als bald erstarrendes Öl zurück, während sich mit dem Alkohol und Äther ein farbloses, angenehm ätherartig riechendes Öl verflüchtigt; dies destilliert nach dem Trocknen in ziemlich weiten Grenzen (90—110° unter 13 mm Druck) und erweist sich nicht als der reine bereits bekannte Butyl-phenyl-äther,  $C_4H_9.O.C_6H_5$  (mit 9.33% H), sondern dürfte sowohl in den niedriger wie in den höher siedenden Teilen als Beimengung den wasserstoffärmeren Butylenkörper,  $C_4H_7.O.C_6H_5$  (mit 8.1% H) enthalten: darauf deuten die Analysen hin, bei denen stets ca. 8.9% H gefunden wurde, und dafür sprachen die in der nächst höheren homologen Reihe beobachteten Erscheinungen, die eine genaue Untersuchung zuließen.

1.8-Diphenoxy-octan,  $C_6H_5O.(CH_2)_8.OC_6H_5$ .

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Diphenyläther des Octandiols, welchen Solonina (l. c.) neben anderen Produkten in geringer Menge aus dem Octomethylen-diamin durch Behandlung mit Nitrosylchlorid und Phenolnatrium gewonnen hat, ist, wie alle Diphenyläther  $C_6H_5O.(CH_2)_x.OC_6H_5$  mit einer paaren Anzahl von Methylengruppen, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und läßt sich durch einmalige Behandlung mit Alkohol in analysenreinem Zustande gewinnen. Der Schmelzpunkt fand sich in naher Übereinstimmung mit Solonina, welcher 83° angibt, bei 80°.

0.1134 g Sbst.: 0.3330 g  $CO_2$ , 0.0894 g  $H_2O$ .

$C_6H_5O.(CH_2)_8.OC_6H_5$ . Ber. C 80.5, H 8.73.

Gef. » 80.1, » 8.76.

1.8-Dijodoctan,  $J.(CH_2)_8.J$ .

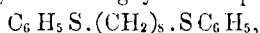
Durch 6-stündiges Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in dem auf S. 4543 angegebenen Mengenverhältnis auf 135° liefert der Diäther in quantitativer Ausbeute das Dijodoctan, welches durch Waschen mit Alkali leicht in reiner Form erhalten werden kann. Die Verbindung siedet unter 13 mm Druck bei 179—180°, erstarrt nicht bei Zimmertemperatur und färbt sich beim Stehen rötlich.

0.2144 g Sbst.: 0.2077 g  $CO_2$ , 0.0845 g  $H_2O$ . — 0.2305 g Sbst.: 2975 g AgJ.

$J.(CH_2)_8.J$ . Ber. C 26.2, H 4.38, J 69.45.

Gef. » 26.4, » 4.37, » 69.80.

Octomethylen-thioglykol-diphenyläther,



scheidet sich fast momentar. als weiße Krystallmasse ab, wenn man das Dijodoctan zu einer alkoholischen Lösung von Natrium und Thio-phenol zusetzt. Die Verbindung, die in ihrem Aussehen und Löslich-

keit dem sauerstoffhaltigen Äther vollkommen gleicht, schmilzt auch bei fast derselben Temperatur (83°).

0.1456 g Subst.: 0.3880 g CO<sub>2</sub>, 0.1085 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S.(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>.SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 72.73, H 7.88.

Gef. » 72.74, » 8.28.

*Symm.*-Diphenyl-octomethylen-diamin,

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

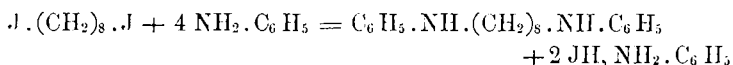
Während 1.4- und 1.5-Dihalogenparaffine mit primären Basen quantitativ unter Ringschluß zu Pyrrolidin- resp. Piperidinderivaten zusammentreten, und während bei 1.3-, 1.6- und 1.7-Dihalogenverbindungen, wie z. T. [bei Br.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.Br und Anilin<sup>1)</sup>] schon bekannt ist und wie demnächst an etlichen Beispielen ausführlich gezeigt werden soll, wenigstens die partielle Bildung eines einfachen Ringes sich erzielen läßt, ist die Bildung eines neungliedrigen Ringes (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>>N.R aus Dijodoctan und primären Basen auch nicht in Spuren nachzuweisen. Bringt man beispielweise das Dijodid mit Anilin bei Gegenwart von etwas Alkohol zusammen, erwärmt kurze Zeit, bis eine Probe auf Zusatz wäßriger Salzsäure sich in der Wärme klar löst, destilliert aus der salzsauer gemachten Lösung den Alkohol ab, macht alkalisch und behandelt die Flüssigkeit mit Wasserdampf, so verflüchtigt sich reines Anilin; im Rückstand hinterbleibt ein schnell erstarrendes Öl, welches sich leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Äther und noch schwieriger in Ligroin löst, mit Hilfe von Äther-Ligroin leicht gereinigt werden kann und sich als die in der Überschrift genannte Base erweist.

0.1475 g Subst.: 0.4372 g CO<sub>2</sub>, 0.1289 g H<sub>2</sub>O. — 0.1508 g Subst.: 13.4 ccm N (27°, 743 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 81.08, H 9.46, N 9.47.

Gef. » 80.84, » 9.71, » 9.74.

Die Verbindung, deren Bildung der Gleichung



entspricht, entsteht in vollkommen quantitativer Ausbeute. Sie schmilzt bei 61—62° und ist charakterisiert durch ihr in kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliches Chlorhydrat. Das Pikrat und die Nitrosoverbindung sind ölig, das Benzoylderivat dagegen fest, in Alkohol mäßig löslich und schmilzt bei 110—112°.

0.0979 g Subst.: 5.2 ccm N (22°, 745 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. N 5.56. Gef. N 5.89.

<sup>1)</sup> Vgl. M. Scholtz, diese Berichte **32**, 2251 [1899].

## II. Verbindungen der Decan-Reihe.

Der für die Synthese von Decamethylenverbindungen zu verwendende  $\epsilon$ -Jodamyl-phenyl-äther kann leicht in größerer Menge aus dem Benzoyl-phenoxyamylamin,  $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.O.C_6H_5$  <sup>1)</sup>, gewonnen werden. Seine Umsetzung mit Natrium vollzieht sich genau wie die des niederen Homologen — die Reaktion kann bequem mit Portionen bis zu 150 g auf einmal angestellt werden — und liefert in analoger Weise ein mit Wasserdampf flüchtiges und ein nichtflüchtiges Produkt.

*n*-Amyl-phenyl-äther,  $CH_3.(CH_2)_4.O.C_6H_5$  und Amylenyl-phenyl-äther,  $CH_2.CH.(CH_2)_3.O.C_6H_5$ .

Der mit Wasserdampf flüchtige Teil der Reaktionsmasse stellt wie in der Butan-Reihe ein angenehm riechendes, farbloses Öl dar, welches unter 15 mm Druck der Hauptsache nach bei 117—120° übergeht, jodfrei ist, seiner Menge nach etwa dem vierten Teil des angewandten Jodamylkörpers entspricht und eine zwischen  $C_5H_{11}.O.C_6H_5$  und  $C_5H_9.O.C_6H_5$  liegende Zusammensetzung besitzt.

0.2019 g Sbst.: 0.5992 g  $CO_2$ , 0.1717 g  $H_2O$ . — 0.2034 g Sbst.: 0.6039 g  $CO_2$ , 0.1731 g  $H_2O$ .

$C_5H_{11}.O.C_6H_5$ .	Ber. C 80.5,	H 9.75.
$C_5H_9.O.C_6H_5$ .	» » 81.5,	» 8.64.
	Gef. » 80.94, 80.98,	» 9.44, 9.48.

Daß hier in der Tat ein Gemenge von Amyl- und Amylenyl-phenyläther vorliegt, wird durch das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure erwiesen. Erwärmt man das Produkt mit rauchender Säure mehrere Stunden auf 120°, nimmt das gebildete, schwere, braun gefärbte Öl mit Äther auf und entfernt das Phenol durch Ausschütteln mit Alkali, so erhält man nach dem Abdestillieren des Äthers einen flüssigen Rückstand, der durch Destillation leicht in zwei ungefähr gleich große und sehr verschieden siedende Fraktionen zerlegt wird: eine bei 62° (20 mm) und eine um 140° herum siedende. Die erstere besitzt die Zusammensetzung eines Monojodpentans und kann der Entstehung zufolge bloß das normale Amyljodid sein.

0.1011 g Sbst.: 0.1196 g AgJ.

$C_5H_{11}J$ . Ber. J 64.14. Gef. J 63.95.

Die zweite besitzt die Zusammensetzung eines Dijod-pentans,

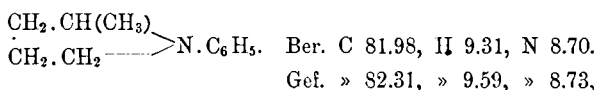
0.1832 g Sbst.: 0.2631 g AgJ.

$C_5H_{10}J_2$ . Ber. J 78.4. Gef. J 77.8,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 956 [1905].

und muß, wie aus ihrem Verhalten gegen Anilin hervorgeht, die Jodatome in Stellung 1.4 enthalten: erwärmt man nämlich das Jodid mit überschüssigem Anilin bei Gegenwart von Alkohol, setzt nach dem Vertreiben des Alkohols Alkali zu und entfernt das noch vorhandene Anilin mit Hilfe von Benzolsulfochlorid, so bleibt in der berechneten Menge eine tertiäre Base zurück, welche die Zusammensetzung des von Scholtz und Friemehl<sup>1)</sup> aus 1.4-Dibrompentan und Anilin erhaltenen  $\alpha$ -Methyl-*N*-phenyl-pyrrolidins besitzt,

0.2030 g Subst.: 0.6127 g CO<sub>2</sub>, 0.1752 g H<sub>2</sub>O. — 0.1592 g Subst.: 12.3 ccm N (18.5°, 745 mm).



denselben Siedepunkt (136—138°, 16 mm) und völlige Übereinstimmung in den Salzen zeigt. Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Pikrat<sup>2)</sup> schmolz bei 108—109°.

0.1290 g Subst.: 16.9 ccm N (21°, 744 mm).

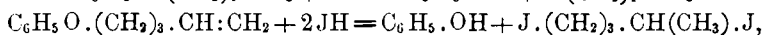
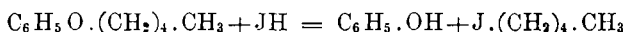
Ber. N 14.36. Gef. N 14.1.

Das Platinsalz erwies sich in Wasser schwer löslich (es wird im Gegensatz zum Salz des Phenylpiperidins durch warmes Wasser zersetzt) und schmolz bei 135°.

0.1269 g Subst.: 0.337 g Pt.

Ber. Pt 26.63. Gef. Pt 26.55.

Die Bildung des Amyljodids und des 1.4-Dijodpentans wird natürlich durch die Gleichungen,



leicht wiedergegeben, und von Interesse erscheint nur die Tatsache, daß gesättigte und ungesättigte Verbindungen von derselben Kohlenstoffzahl wie der Jodamylphenyläther gleichmäßig und ohne größere prozentuale Schwankungen neben einander bei der Würtzschenschen Reaktion entstehen, einerlei ob man diese bei Gegenwart von viel oder wenig Äther, mit viel oder wenig Natrium, bei 0° oder bei höherer Temperatur vor sich gehen läßt; ob auch bei gewöhnlichen Jodalkylen die Verhältnisse ähnlich liegen, darüber scheinen noch gar keine Versuche zu existieren. — Von den beiden Jodverbindungen der Pentan-Reihe, die ich bei der Verarbeitung größerer Mengen von Jodamylphenyläther in erheblicher Quantität gewinnen konnte, bot das sonst ungemein schwer zugängliche normale Amyljodid einiges Interesse, weil es mir

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 848 [1899].

<sup>2)</sup> Das isomere Pikrat des *N*-Phenylpiperidins schmilzt bei 144°.



eine kleine Lücke auszufüllen erlaubt hat, die sich in den klassischen Untersuchungen von Lieben und Rossi über den Aufbau von homologen Fettsäuren mit normaler Kette vorfindet. In der von diesen Forschern dargestellten und untersuchten Reihe von Verbindungen von der Ameisensäure bis herauf zur Önanthensäure fehlt nämlich das Amylcyanid, welches sie zwar aus dem Amyljodid dargestellt, aber ohne es zu isolieren, direkt auf *n*-Capronsäure verarbeitet haben<sup>1)</sup>. Das normale Capronitril, welches ich aus dem Jodid durch längeres Kochen mit Cyankalium gewinnen konnte, stellt eine farblose Flüssigkeit von äußerst durchdringendem, aber nicht unangenehmem Geruch dar und siedet bei 160°.

0.0950 g Sbst.: 11.7 ccm N (17°, 745 mm).

$C_5H_{11}.CN$ . Ber. N 14.43. Gef. N 14.02.

#### 1.10-Diphenoxy-decan, $C_6H_5O.(CH_2)_{10}.OC_6H_5$ .

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Diphenyläther des 1.10-Decandiols, dessen Menge rund  $\frac{3}{4}$  des angewandten Jodamylphenyläthers entspricht, wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol analysenrein gewonnen und schmilzt bei 85°.

0.1221 g Sbst.: 0.3615 g  $CO_2$ , 0.1010 g  $H_2O$ .

$C_6H_5O.(CH_2)_{10}.OC_6H_5$ . Ber. C 80.96, H 9.20.

Gef. » 80.75, » 9.19.

Behandelt man ihn mit Jodwasserstoffsäure unter den auf S. 4543 mitgeteilten Bedingungen, so erhält man das

#### 1.10-Dijod-decan, $J.(CH_2)_{10}.J$ ,

als schwach gefärbtes schweres Öl, welches beim Abkühlen sehr schnell erstarrt. Die Verbindung läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren (der Siedepunkt liegt unter 16 mm Druck bei 212—215°); doch ist zur Reinigung dieser Weg nicht zu empfehlen, da das überdestillierende reine Jodid ganz außerordentlich krystallisationsfreudig ist und leicht den Destillationsapparat durch Festwerden verstopft. Viel bequemer kommt man zum Ziel, wenn man die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert, worin sie sich in der Wärme leicht, in der Kälte dagegen sehr schwer löst (von 1 Liter werden bei Zimmertemperatur bloß etwa 40 g aufgenommen); man erhält sie so in prachtvoll glasglänzenden Krystallen von außerordentlicher Beständigkeit, die selbst nach monatelangem Liegen keine Braunfärbung zeigen und bei 29—30° schmelzen.

<sup>1)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 159, 70 [1871].

0.2806 g Sbst.: 0.3149 g CO<sub>2</sub>, 0.1334 g H<sub>2</sub>O. — 0.2121 g Sbst.: 0.2523 g AgJ.

J.(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.J. Ber. C 30.45, H 5.07, J 64.46.  
Gef. » 30.60, » 5.28, » 64.29.

Wie das Dijodoctan setzt sich das Dijoddecane mit Thiophenolnatrium fast momentan zum geschwefelten Phenoläther C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S.(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, um, der wie die in der Octan-Reihe denselben Schmp. (85°) und die gleiche Löslichkeit wie der Sauerstoffäther besitzt.

Decamethylen-dicarbonssäure, CO<sub>2</sub>H.(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Durch Kochen mit überschüssigem Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung, bis eine mit Wasser abgeschiedene Probe sich jodfrei erweist, wird das Dijoddecane in das Nitril der Decamethylen-dicarbonssäure verwandelt, welches unter 17 mm Druck nach einem geringen Vorlauf bei 225—228° urzersetzt als farb- und ziemlich geruchlose, schwere Flüssigkeit übergeht, in Eis fest wird und bei Zimmertemperatur wieder schmilzt.

0.1718 g Sbst.: 0.4734 g CO<sub>2</sub>, 0.1612 g H<sub>2</sub>O. — 0.1530 g Sbst.: 19.8 ccm N (26°, 745 mm).

CN.(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.CN. Ber. C 75.00, H 10.4, N 14.6.  
Gef. » 75.14, » 10.4, » 14.3.

Beim Kochen des Nitrils mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung entsteht glatt eine Säure, die mit der von Nördlinger<sup>1)</sup> im Kraftschenschen Laboratorium dargestellten Decamethylen-dicarbonssäure sich identisch erweist; wie jene ist sie auch in heißem Wasser schwer löslich, wird leicht von Alkohol, schwer von Äther aufgenommen und schmilzt bei genau derselben Temperatur (125°).

0.1532 g Sbst.: 0.3492 g CO<sub>2</sub>, 0.1365 g H<sub>2</sub>O.  
CO<sub>2</sub>H.(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.CO<sub>2</sub>H. Ber. C 62.60, H 9.56.  
Gef. » 62.20, » 9.90.

Das Silbersalz, welches man durch Behandeln der Säure mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Ammoniak, Filtrieren vom Ungelösten und Zusatz von Silbernitrat erhält, ist weiß und lichtbeständig.

0.1951 g Sbst.: 0.0947 g Ag.  
Ber. Ag 48.64. Gef. Ag 48.54.

Wenn auch die Konstitution der Nördlingerschen Säure, als eines Körpers mit unverzweigter Kohlenstoffkette, nicht mit voller Sicherheit bewiesen worden ist, so ist sie doch außerordentlich wahrscheinlich, und die Eigenschaften der vom Jodamylphenyläther bis zur oben erwähnten Dicarbonssäure führenden Zwischenglieder, denen

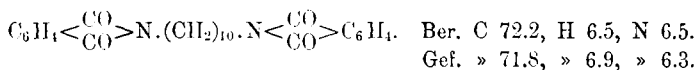
<sup>1)</sup> Diese Berichte **23**, 2357 [1890].

ihrem ganzen Verhalten nach die normale Struktur zugeschrieben werden muß, können wohl als weitere Stütze der normalen Struktur bei der Säure angesehen werden.

### 1.10-Decamethylen-diamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{NH}_2$ .

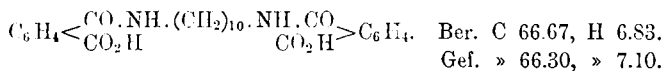
Wie das Cadaverin aus Dijodpentan<sup>1)</sup>, so läßt sich auch das Dekamethylendiamin aus dem Dijoddecan nach der Gabrielschen Phthalimidmethode ohne Schwierigkeiten bereiten. Das Gemenge des Dijodids mit der etwa siebenfachen Menge fein gepulverten Phthalimidkaliums wird schnell auf 180° erwärmt und die Temperatur im Laufe einer Stunde langsam auf 190° gesteigert. Laugt man nach dem Erkalten die Masse mit Wasser aus, so hinterbleibt ein fester Rückstand, aus dem das neue Phthalimidprodukt am schnellsten dadurch rein isoliert werden kann, daß man es nach dem Abpressen auf Ton mit wenig Alkohol zerreibt, absaugt, dann in wenig Chloroform löst und unter Abkühlung Alkohol zusetzt. Das Produkt scheidet sich dann schneeweiß in einer Ausbeute von 75% ab. Es schmilzt bei 136° und ist leicht löslich in heißem, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

0.1722 g Sbst.: 0.4532 g  $\text{CO}_2$ , 0.1080 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1540 g Sbst.: 8.6 ccm N (18.5°, 743 mm).



Die dem Phthalimid entsprechende Phthalaminsäure erhält man in bekannter Weise durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischem Kali. Sie fällt auf Zusatz von Säuren in fester Form aus, ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und scheidet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Ligroin in schönen, farblosen Krystallen ab, die bei 129° schmelzen.

0.1736 g Sbst.: 0.4219 g  $\text{CO}_2$ , 0.1110 g  $\text{H}_2\text{O}$ .



Beim Kochen mit Säuren wird die Phthalaminsäure der Deca-Reihe ganz ähnlich, wie ich dies z. B. auch in der Penta-Reihe beobachtet hatte<sup>2)</sup>, zum größten Teil in das Phthalimidprodukt zurückverwandelt und liefert nur zum geringeren Teil unter Abspaltung von Phthalsäure das Decamethylen-diamin. Zur Darstellung des letzteren geht man daher direkt vom Phthalimidprodukt aus, erhitzt

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 3583 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 3586 [1904].

es mit rauchender Salzsäure vier Stunden auf 180°, filtriert von der Phthalsäure und dampft die salzsaure Lösung ein. Aus dem salzsauren Salz wird das bereits bekannte, bei ca. 60° schmelzende Dekamethylendiamin in Freiheit gesetzt, welches an der Luft schnell Wasser und Kohlensäure anzieht und daher in Form der zugehörigen Benzoylverbindung analysiert wurde. Diese ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 152°.

0.1782 g Sbst.: 0.4934 g CO<sub>2</sub>, 0.1435 g H<sub>2</sub>O. — 0.1629 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 742 ccm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH.<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 75.79, H 8.42, N 7.4.  
Gef. » 75.50, » 8.94, » 7.8.

### III. Verbindungen der Dodecan-Reihe.

Für die Synthese des als Ausgangspunkt für die Dodecamethylenverbindungen dienenden ζ-Jodhexyl-phenyl-äthers, J.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, kann man sich eines der beiden durch die Halogenphosphor-Aufspaltung des Piperidins entstehenden Produkte, des Dibrompentans oder ε-Chloramylbenzamid bedienen. Im ersteren Fall führt der Weg über den gebromten Äther Br.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> zum Nitril CN.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>1)</sup>, im letzteren Fall über das phenoxylierte Amid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, zum Chlor- resp. Jodäther J.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und dann zum selben Nitril. Das Nitril wird reduziert, die Benzoylverbindung des Amins NH<sub>2</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> der Imidchlorid-Spaltung unterworfen und im resultierenden gechlorten Äther Cl.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> das Chlor gegen Jod ausgetauscht<sup>2)</sup>.

Unter denselben Bedingungen wie die niederen Homologen liefert Jodhexylphenyläther mit Natrium einerseits ein Gemenge von flüchtigen Äthern, andererseits das Diphenoxydodecan. Das Gemenge der mit Wasserdampf flüchtigen Äther, welches etwa dem sechsten Teil des Ausgangsprodukts entspricht, siedet bei ca. 125—140° und ergab bei der Analyse Werte, die auf die Anwesenheit nur geringer Mengen des ungesättigten Äthers schließen lassen:

0.1902 g Sbst.: 0.5640 g CO<sub>2</sub>, 0.1694 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.CH<sub>3</sub>. Ber. C 80.9, H 10.1.  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.CH:CH<sub>2</sub>. » » 81.8, » 9.1.  
Gef. » 81.0, » 9.9.

Das

1.12-Diphenoxy-dodecan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

ähnelt vollkommen den entsprechenden Verbindungen aus der Octan- und Decan-Reihe und schmilzt bei 86°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3086 [1905]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 4110 [1906].

0.1252 g Sbst.: 0.3729 g CO<sub>2</sub>, 0.1060 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Berf. C 81.35, H 9.6.

Gef. » 81.25, » 9.4.

Eine ebenso bequeme Umwandlung des Diphenyläthers in das Dijoddodecan, wie dies bei den niederen Homologen der Fall ist, hat sich, wie bereits erwähnt, bisher noch nicht ausarbeiten lassen. Erhitzt man den Äther mit 4—5 ccm rauchendem Jodwasserstoff pro 1 g auf 140—155°, so bleibt auch bei längerer Erhitzungsdauer der größere Teil des Körpers unverändert, und läßt sich, da auch das Dijodid in Alkohol schwer löslich ist, von letzterem nicht gut trennen. Auch bei 165° ist die Umwandlung keine vollständige, und erst bei 180° findet eine quantitative Abspaltung des Phenols statt; unter diesen Bedingungen stellt aber der alkaliumlösliche Teil der Reaktionsmasse ein braunes, etwas verschmiertes Produkt dar, aus welchem das reine Dijodid nur mit großen Verlusten herausgearbeitet werden kann. Quantitativ läßt sich das letztere, wie schließlich festgestellt wurde, fassen, wenn man auf 1 g Äther 12 ccm Jodwasserstoffsäure anwendet und mit der Temperatur etwa 6 Stunden bei 130° bleibt; natürlich bedingt aber diese Arbeitsweise, da in Druckröhren gearbeitet werden muß, einen großen Mehraufwand an Mühe und auch an Kosten.

Das

1.12-Dijod-dodecan, J.(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>.J,

stellt einen festen Körper dar, der bei 41° schmilzt, sich nicht ohne Zersetzung destillieren läßt, bei gewöhnlicher Temperatur aber ebenso wie das Dijoddecan sehr lange Zeit haltbar ist, und wie dieses sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Äther löst.

0.1912 g Sbst.: 0.2481 g CO<sub>2</sub>, 0.1043 g H<sub>2</sub>O. — 0.1286 g Sbst.: 0.1425 g AgJ.

J.(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>.J. Ber. C 34.12, H 5.70, J 60.19.

Gef. » 34.60, » 6.06, » 59.90.

1.12-Dodecamethylen-diamin, NH<sub>2</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>.NH<sub>2</sub>.

Wenn man das Nitril der Decamethylen dicarbonsäure mit der vierfachen Menge Natrium in absolutem Alkohol reduziert, mit Salzsäure ansäuert und den Alkohol abtreibt, erhält man eine klare Lösung, die beim Erkalten erhebliche Mengen des Chlorhydrats des neuen Diamins abscheidet. Man dampft zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit heißem, absolutem Alkohol aus, konzentriert etwas die alkoholische Lösung und läßt erkalten. Dabei scheidet sich in einer Menge, die 90% der Theorie beträgt, das bereits ganz reine Chlorhydrat des Dodecamethylen diamins ab.

0.1621 g Sbst.: 0.3149 g CO<sub>2</sub>, 0.1661 g H<sub>2</sub>O. — 0.1534 g Sbst.: 15.0 ccm N (21°, 740 mm). — 0.1730 g Sbst.: 0.1806 g AgCl.

NH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>·NH<sub>2</sub>, 2HCl. Ber. C 52.74, H 11.00, N 10.30, Cl 26.00.  
Gef. » 52.98, » 11.38, » 10.58, » 25.83.

Das Salz schmilzt bis 250° noch nicht, löst sich nicht ganz leicht in kaltem Wasser und liefert mit Platinchlorwasserstoffsäure ein auch in heißem Wasser kaum lösliches Chloroplatinat, das keinen festen Schmelzpunkt besitzt, sondern sich von 225° ab unter Schwärzung zersetzt.

Das freie Dodecamethylen-diamin wird aus dem Chlorhydrat mit wäßrigem Alkali als feste, weiße Masse in Freiheit gesetzt, die bei 66—67° schmilzt.

Mit Benzoylchlorid liefert die Base eine in kaltem Alkohol schwer lösliche Benzoylverbindung, die bei 153° schmilzt.

0.1711 g Sbst.: 0.4796 g CO<sub>2</sub>, 0.1413 g H<sub>2</sub>O. — 0.1886 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 76.47, H 8.82, N 6.86.  
Gef. » 76.44, » 9.15, » 7.02.

mit Benzolsulfochlorid ein Benzolsulfonylderivat, das von wäßrigem Alkali auch nicht spurenweise aufgenommen wird und aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 99° krystallisiert.

0.1522 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 745 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·SO<sub>2</sub>·NH·(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>·NH·SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. N 5.83. Gef. N 5.98.

Wird 1.12-Dijoddodecan mit Phthalimidkalium in der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Weise behandelt, so erhält man das Diphthalylderivat der Dodecamethylen-diaminbase, welches aber leichter löslich ist, als die analoge Verbindung der Deca-Reihe und leider nicht in absolut reinem Zustande gewonnen werden konnte. Verseift man es mit konzentrierter Salzsäure, so wird das Dodecamethylen-diamin selbst gebildet, welches sich mit Hilfe der Benzolsulfoverbindung mit der durch Reduktion des Nitrils gewonnenen Base identifizieren ließ.

Breslau, November 1909.