

äther. Das gelbliche Pulver schmilzt gegen  $170^{\circ}$  und dürfte aus verunreinigtem  $\beta, \beta, \beta$ -Trinaphthylcarbinol bestehen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich erst nach einiger Zeit bläulich.

0.1202 g Sbst.: 0.3955 g  $\text{CO}_2$ , 0.0654 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1443 g Sbst.: 0.4747 g  $\text{CO}_2$ , 0.0728 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}$ . Ber. C 90.78, H 5.37.  
Gef. » 89.74, 89.71, » 6.04, 5.60.

#### 451. J. v. Braun: Synthese von Verbindungen der normalen Phenylpropan-, Phenylbutan- und Phenylpentan-Reihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Während Verbindungen, die den Benzylrest  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$  — und den unverzweigten Phenyläthylrest  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$  — enthalten (Alkohole, Mercaptane, Amine, Säuren, Aldehyde, Halogenderivate), ohne besondere Schwierigkeit zugänglich und zum Teil seit langer Zeit genau erforscht sind, ändert sich die Sache, sobald wir im fettaromatischen Gebiet zu den höheren Homologen übergehen. Im Zimtaldehyd, Zimtalkohol und Hydrozimtalkohol ist uns zwar ein Material gegeben, mit dessen Hilfe wir noch einige Glieder der Phenylpropan-Reihe aufbauen können, wenn sich auch dieser Aufbau zum Teil nicht besonders einfach und glatt gestaltet<sup>1)</sup>; um aber in die noch höheren Reihen einzudringen, dafür fehlt es uns noch ganz an Arbeitsmethoden. Die Folge davon ist, daß in der Phenylbutan- und der Phenylpentan-Reihe, abgesehen von den nach der Friedel-Craftsschen und der Wurtz-schen Reaktion zugänglichen Kohlenwasserstoffen, bisher, wie es scheint, bloß die Carbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , und zwar auf umständlichen Wege<sup>2)</sup> hat erhalten werden können<sup>3)</sup>.

Die Gangbarmachung eines Weges, welcher ohne große Mühe und Zeitaufwand in das Gebiet höhermolekularer Substanzen mit dem Komplex  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_x$  führt, lockte mich schon seit längerer Zeit aus verschiedenen Gründen — nicht zuletzt deshalb, weil in vielen

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. die Synthese des Phenylpropylamins,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{NH}_2$ , aus Zimtaldehyd von Tafel, diese Berichte 19, 1930 [1886].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 122 [1880]; 31, 2003 [1898]. Ann. d. Chem. 283, 114 [1894].

<sup>3)</sup> Die Konstitution der um  $\text{CH}_2$  reicheren, von v. d. Heide (diese Berichte 36, 2101 [1903]) dargestellten Säure als einer normalen Phenylcapron-säure steht noch nicht fest.

Bestandteilen der Harze mit großer Wahrscheinlichkeit Verbindungen mit einer solchen fettaromatischen Kette enthalten sein dürften — und nach mehreren vergeblichen Anläufen ist es mir in letzter Zeit gelungen, eine Methode auszuarbeiten, mit deren Hilfe es möglich ist, recht weit in dieses noch unbekanntes Gebiet vorzudringen.

Meine ersten Versuche nahmen zum Ausgangspunkt die von mir in den letzten Jahren zugänglich gemachten Dihalogenide und halogenierten Phenyläther von der allgemeinen Formel  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{Cl}$  und  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  <sup>1)</sup>. Daß sie mit Halogenbenzolen unter dem Einfluß von Natrium sich in größerem Umfang kondensieren würden, war zwar bei der Leichtigkeit, mit der sie für sich schon mit Natrium reagieren <sup>2)</sup>, als aussichtslos zu betrachten; nicht ausgeschlossen schien es mir aber, daß sie mit Benzol und dessen Derivaten mit Hilfe von Aluminiumchlorid unter passend gewählten Bedingungen derart in Reaktion sich würden bringen lassen, daß die Dihalogenide neben Diphenylkörpern  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Halogenverbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{Cl}$  und die Halogenäther die zu denselben Halogenverbindungen verseifbaren Phenyläther  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  liefern würden; mit der Synthese der Halogenkörper war aber zugleich eine Reihe weiterer Derivate erschlossen.

Leider ging diese Hoffnung nicht in Erfüllung; es stellte sich heraus, daß es auch bei einer Variation der Temperatur-, Mengen- und Lösungsmittelverhältnisse nicht möglich ist, eine nennenswerte Bildung von Phenyläthern und Halogenverbindungen der fettaromatischen Reihe zu erzielen, daß teils eine Zersplitterung des Moleküls unter Phenol- resp. Halogenwasserstoff-Abspaltung, teils unter Kondensation mit Benzol eine Bildung ungesättigter Verbindungen, teils endlich eine Bildung komplizierterer Reaktionsprodukte erfolgt.

Wenig Aussicht auf Erfolg für die gewünschten Synthesen schien eine zweite, rein formell auch in Betracht kommende Klasse von Verbindungen zu bieten, nämlich Derivate der halogenierten Amine. Verbindungen, wie  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \text{N} \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , sind, wie mir orientierende Vorversuche zeigten, der Wirkung des Natriums gegenüber — im Gegensatz zu den halogenierten Phenyläthern — so resistent, daß eine Reaktion zwischen ihnen und den Halogenderivaten des Benzols bei Gegenwart von Natrium als sehr unwahrscheinlich gelten mußte, und in Betreff der Anwendung der Friedel-Crafttschen Reaktion auf diese Gruppe von Verbindungen stand zu befürchten, daß sie bei ihrem immerhin wenig festen Bau

<sup>1)</sup> Vergl. Wallach-Festschrift, S. 313.

<sup>2)</sup> Vergl. u. a. diese Berichte **42**, 4541 [1909].

in großem Umfang durch das Aluminiumchlorid zertrümmert werden würden. Dafür schien mir auch die Tatsache zu sprechen, daß aus den zwei am längsten bekannten und bequem zugänglichen Vertretern dieser Körperklasse, dem  $\beta$ -Bromäthyl- und dem  $\gamma$ -Brompropyl-phthalimid, eine Synthese von Derivaten des Phenyläthyl- und Phenylpropylamins noch von keiner Seite durchgeführt worden ist. Als ich nun trotz diesen Bedenken es unternahm, die Verhältnisse experimentell zu prüfen, fand ich zu meiner Überraschung, daß sie ganz anders liegen. Brompropyl-phthalimid wird trotz einer scheinbar energischen Reaktion vom Aluminiumchlorid nicht tiefer verändert, sondern tritt mit ihm bloß zu einer leicht wieder in die Komponenten spaltbaren Doppelverbindung zusammen, und daraus ließ sich mit einiger Wahrscheinlichkeit der Schluß ziehen, daß bei einer größeren Entfernung der acylierten Amidogruppe vom Halogen das letztere die normale Reaktionsfähigkeit wie in den gewöhnlichen Halogenalkylen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion zeigen würde. Das erwies sich denn auch als zutreffend.  $\varepsilon$ -Chloramyl-benzamid reagiert mit Benzol mit derselben Leichtigkeit wie Amylchlorid, und  $\zeta$ -Chlorhexyl-benzamid,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , von dem mir noch eine kleine Menge zur Verfügung stand, verhält sich analog.

Ob das aus dem  $\varepsilon$ -gechlorten Körper entstehende Produkt von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welches, wie die nähere Untersuchung zeigte, völlig einheitlicher Natur ist, die Struktur des normalen Phenylpentan-Derivats,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , besitzt, war in Anbetracht der häufig bei der Friedel-Craftsschen Reaktion beobachteten Bindungsverschiebungen unsicher und mußte erst bewiesen werden. Ich wählte zu diesem Zweck, da durchsichtige Abbauversuche nicht im Bereich der Möglichkeit lagen, den Weg der Synthese und zwar in Anlehnung an Methoden, die ich vor mehreren Jahren im Gebiet der phenoxylierten Fettbasen,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{NH}_2$ , ausgearbeitet habe, und die eine Spaltung der Imidchloride zur Grundlage haben<sup>1)</sup>. Bei diesen synthetischen Versuchen konnte ich feststellen, daß auch die Verbindungen der Phenylbutan-Reihe ziemlich leicht zugänglich gemacht werden können. Wird nämlich das  $\gamma$ -Chlorpropylbenzol,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , über das Jodid hinweg in das Nitril der Phenylbuttersäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CN}$ , verwandelt und dieses reduziert, so gelangt man in sehr guter Ausbeute zum Phenylbutylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$ . Die Benzoylverbindung dieses letzteren geht mit Hilfe von Chlorphosphor glatt in das  $\delta$ -Phenylbutylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5$

<sup>1)</sup> Vergl. Wallach-Festschrift, S. 313.

$(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ , über, dessen normale Struktur sich aus der Überführung in die normale Phenylvaleriansäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , über das Nitril  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CN}$ , hinweg ergibt. Das Phenylvaleriansäurenitril endlich gibt bei der Reduktion ein Phenylamylamin, mit welchem das bei der Aluminiumchlorid-Kondensation entstehende sich ganz identisch erweist, so daß die Friedel-Craftssche Reaktion beim Chloramyl-benzamid in der Tat ohne Veränderungen der Kohlenstoffkette verläuft. Wie das Phenylbutyl-benzamid, so wird auch das Phenylamyl-benzamid durch Chlorphosphor sehr glatt in Phenylamylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{Cl}$ , verwandelt, und daraus ergibt sich erstens die Möglichkeit einer weiteren Reihe von Synthesen in der Phenylpentan-Reihe und zweitens die sichere Aussicht, auf dem oben skizzierten Wege auch in das Gebiet der Phenylhexan-Verbindungen und wohl der noch höheren Homologen eindringen zu können. Das ist wichtig, weil das 6-Chlorhexylbenzamid und 7-Chlorheptylbenzamid zu schwer zugängliche Körper sind<sup>1)</sup>, um analog dem Chloramyl-benzamid als Ausgangsmaterial zu dienen. Auch das  $\delta$ -Chlorbutylbenzamid,  $\text{Cl}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , das sich möglicherweise noch gut für eine Reaktion mit Aluminiumchlorid eignen wird, ist momentan bei der Schwerzugänglichkeit des Pyrrolidins, aus dem es leicht durch Aufspaltung entsteht, zu schwer zu beschaffen, so daß fürs erste das Chlorpropylbenzol das Ausgangsmaterial für Verbindungen der Phenylbutan-Reihe abgeben muß. Ich habe mir unter diesen Umständen die Frage vorgelegt, ob nicht außer dem Hydrozintalkohol, welcher bisher zur Darstellung des Phenylpropylchlorids diente, noch eine andere Quelle dafür ausfindig gemacht werden kann, und fand denn auch eine solche in einem scheinbar weitab liegenden Produkt, nämlich im Tetrahydrochinolin: wird das Aufspaltungsprodukt des Benzoyltetrahydrochinolins, das  $o$ - $\gamma$ -Chlorpropyl-benzanilid,  $\text{Cl}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>2)</sup>, verseift und das salzsaure Salz des Chlorpropyl-anilins,  $\text{Cl}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ ,  $\text{HCl}$ , mit Natriumnitrit und Zinnchlorür behandelt, so geht es in vorzüglicher Ausbeute in Chlorpropyl-benzol über. Da die Operationen sich alle glatt mit größeren Substanzmengen durchführen lassen und eine Reinigung der Zwischenprodukte unnötig ist, so scheint diese Methode, die eine vollständige Herauslösung des Stickstoffs aus dem Chinolin-Molekül ermöglicht und im Augenblick wohl mehr theoretisches Interesse bietet, auch zu einer praktisch wertvollen werden zu können, sobald der heute noch hohe Preis des Tetrahydrochinolins eine Ermäßigung erfahren haben wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2340 [1905].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2920 [1904].

## I. Verbindungen der Phenyl-propan-Reihe.

$\gamma$ -Chlorpropyl-benzol,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Tetrahydrochinolin.

Die Aufspaltung des benzylierten Tetrahydrochinolins zum *o*- $\gamma$ -Chlorpropyl-benzanilid und die Verseifung des letzteren zum Chlorpropylanilin sind schon früher<sup>1)</sup> genau beschrieben worden. Zum Zweck der Eliminierung der Amidogruppe braucht man das rohe, etwas gelb gefärbte Chloramid, wie man es durch Erhitzen von Benzoyltetrahydrochinolin mit Chlorphosphor und Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasser und Alkohol erhält, nicht weiter zu reinigen. Man saugt es ab, eliminiert den Benzoesäure-Rest durch Erhitzen mit Salzsäure, filtriert von der Benzoesäure, dampft zur Trockne und kann das zurückbleibende, in der Regel noch grünlichbraun gefärbte Chlorhydrat des Chlorpropyl-anilins direkt der Diazotierung unterwerfen. 50 g des Salzes werden in Wasser gelöst, 35 g konzentrierte Salzsäure und eine Lösung von 20 g Natriumnitrit unter Kühlung zugesetzt, die diazotierte Flüssigkeit in eine gekühlte Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser gegossen und hierzu eine alkalische Lösung von 125 g Zinnchlorür langsam zugesetzt. Nach beendeter Reaktion nimmt man das abgeschiedene Öl in Äther auf, verdunstet den Äther und behandelt den Rückstand mit Wasserdampf. Hierbei verflüchtigt sich, während nur geringe gefärbte Verunreinigungen zurückbleiben, das Chlorpropyl-benzol als farbloses, intensiv, aber nicht unangenehm riechendes Öl, welches übereinstimmend mit den Angaben von Errera<sup>2)</sup> bei 219–220°, unter 21 mm Druck bei 110°, vollständig überdestilliert und sich als rein erweist.

0.1827 g Sbst.: 0.4710 g  $\text{CO}_2$ , 0.1240 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2476 g Sbst.: 0.2300 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$ . Ber. C 69.9, H 7.12, Cl 22.98.

Gef. » 70.3, » 7.52, » 22.98.

Die Ausbeute beträgt 27 g, d. h. ca. 75% der Theorie. Daß in der Verbindung die normale Propylkette des Tetrahydrochinolins noch enthalten ist, folgt aus der weiter unten beschriebenen Umwandlung in die  $\gamma$ -Phenylbuttersäure.

Bezüglich der Umwandlung des Hydrozimmtalkohols in Chlorpropyl-benzol ist kürzlich von Rupe und Bürgin<sup>3)</sup> die Angabe gemacht worden, daß sie mit Schwierigkeiten verbunden ist, indem Salzsäure in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen nur in geringem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2920 [1904]; 38, 850 [1905].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 16, 322.    <sup>3)</sup> Diese Berichte 48, 177 [1910].

Maße das Hydroxyl durch Chlor ersetzt. Offenbar haben Rupe und Bürgin bei zu niedriger Temperatur gearbeitet: bei Anwendung der drei- bis vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure findet bei 140—150° eine vollständige Umwandlung des Alkohols in das Chlorid statt, wie dies übrigens schon früher Errera (loc. cit.) nachgewiesen hat.

$\gamma$ -Jodpropyl-benzol,  $J.(CH_2)_3.C_6H_5$ ,

läßt sich aus dem Chlorid durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Jodnatrium in alkoholischer Lösung bereiten. Das durch Wasser abgeschiedene Öl liefert beim Fraktionieren unter 20 mm Druck von 120—135° einen kleinen Vorlauf, der neben dem Jodid noch etwas Chlorid enthält, dann destilliert bei 137—140° nur einen geringen Rückstand hinterlassend, das Jodid als schwere, farblose, sich beim Stehen schwach rötlich färbende Flüssigkeit über.

0.1855 g Sbst.: 0.1755 g AgJ.

$C_6H_5.(CH_2)_3.J.$  Ber. J 51.62. Gef. J 51.13.

Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 115 g aus 100 g Chlorid, d. h. beinahe 75% der Theorie.

Etwas umständlicher ist die Darstellung von  $\gamma$ -Brompropylbenzol aus dem Chlorid. Aus dem Hydrozimmtalkohol läßt sich das Bromid direkt, sei es durch Behandlung mit Bromphosphor, wie es Rupe und Bürgin getan haben, sei es durch mehrstündiges Erhitzen mit dem doppelten Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure auf 105° erhalten. Das letztere Verfahren ist übrigens rationeller, da es fast quantitative Ausbeuten liefert, während bei Rupe und Bürgin die Ausbeute 83% beträgt. Um aber vom Chlorpropylbenzol, wie man es aus Tetrahydrochinolin erhält, zum gebromten Produkt zu gelangen, ist es notwendig, erst das Chlor durch den Rest  $.OC_6H_5$  zu ersetzen und dann mit Bromwasserstoffsäure zu verseifen. Der

Phenylpropyl-phenyl-äther,  $C_6H_5.(CH_2)_3.OC_6H_5$ ,

der sich durch mehrstündiges Kochen des Chlorids mit stark überschüssigem Phenolnatrium in alkoholischer Lösung in quantitativer Ausbeute bildet, destilliert unter 17 mm Druck bei 182—183° als vollkommen farblose, zähe Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch und erstarrt auch bei längerer Abkühlung nicht.

0.1557 g Sbst.: 0.4837 g  $CO_2$ , 0.1103 g  $H_2O$ .

$C_6H_5.(CH_2)_3.OC_6H_5.$  Ber. C 84.9, H 7.54.

Gef. » 84.7, » 7.87.

Das aus ihm durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure hervorgehende

$\gamma$ -Brompropyl-benzol,  $Br.(CH_2)_3.C_6H_5$ ,

zeigt unter 17 mm Druck den Sdp. 118—119°,

0.2868 g Sbst.: 0.2718 g AgBr.

$C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot Br$ . Ber. Br 40.2, Gef. Br 40.3.

was mit der Angabe von Rupe und Bürgin übereinstimmt, die unter 17 mm Druck  $109^\circ$  fanden.

Nicht bestätigen kann ich dagegen die auffallende Angabe der beiden Chemiker, daß sich das Bromid in Äther schwer löst; es wird im Gegenteil von Äther genau so leicht wie jedes andere Bromalkyl aufgenommen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, führt die

Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf den  $\gamma$ -Chlorpropyl-phenyl-äther,  $Cl \cdot (CH_2)_3 \cdot OC_6H_5$ ,

nicht zur Bildung größerer Mengen des Phenylpropyl-phenyl-äthers. Wenn man den gechlorten Äther mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid und etwa der zehnfachen Menge Benzol durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad umsetzt und nach Zusatz von Eiswasser mit Wasserdampf destilliert, so verflüchtigt sich neben dem Benzol und viel Phenol in einer geringen Menge (ca. 5 g aus 15 g Chloräther) eine chlorfreie, bei ca.  $185^\circ$  siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung von der des Allyl-phenyl-äthers nicht sehr entfernt ist, deren Geruch aber kein so angenehmer, sondern etwas beißend ist, so daß die Verbindung jedenfalls noch Verunreinigungen enthält. Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation, dessen Menge nicht größer als die des Destillats ist, stellt eine braune, etwas zähe Flüssigkeit dar, die beim Destillieren im Vakuum zum geringen Teil in der Gegend des Siedepunktes vom Phenylpropyl-phenyl-äther ( $185$ – $195^\circ$  unter 17 mm), zum größeren Teil bei höherer Temperatur ( $195$ – $220^\circ$ ) und zwar unter geringer Zersetzung übergeht. An dem Ergebnis läßt sich weder durch kürzere Einwirkung des Aluminiumchlorids, noch durch Verdünnen mit Schwefelkohlenstoff, noch durch Veränderung der Menge des Benzols etwas bessern, so daß eine Darstellung des Phenylpropyl-phenyl-äthers auf diesem Wege ziemlich aussichtslos erscheint. Auffallend ist die reichliche Abspaltung von Phenol, wenn man bedenkt, daß Phenoläther, wenn sie als aromatische Komponente bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion auftreten, kaum verseift werden.

$\gamma$ -Brompropyl-phthalimid, Benzol und Aluminiumchlorid treten mit einander energisch in Reaktion, wenn man sie auf dem Wasserbad anwärmt. Das Aluminiumchlorid zerfließt erst, indem sich die Flüssigkeit dunkelbraun färbt, zu einer zähen Masse, die aber bei weiterem Kochen zu einer festen Kruste am Boden des Kolbens erstarrt. Behandelt man sie mit Wasser und verdünnter Säure, so wird, indem Aluminium in Lösung geht, das bromhaltige Imid in nahezu theoretischer Menge und reiner Form in Freiheit gesetzt.

$\gamma$ -Phenyl-buttersäurenitril,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$ .

Beim Erwärmen mit 2 Mol. Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung wird im Phenylpropyljodid sehr schnell das Jod durch Cyan

ersetzt. Man fällt, nachdem die Umsetzung zu Ende ist, das Nitril mit Wasser, nimmt in Äther auf, wäscht mehrere Male mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und fraktioniert. Es destilliert mit einem nur geringen Vor- und Nachlauf zwischen  $142^{\circ}$  und  $145^{\circ}$  unter 16 mm Druck über und stellt eine wasserhelle, recht intensiv riechende Flüssigkeit dar.

0.1644 g Sbst.: 0.4981 g  $\text{CO}_2$ , 0.1185 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CN}$ . Ber. C 82.76, H 7.6.  
Gef. » 82.63, » 8.0.

Aus 100 g Jodpropylbenzol erhält man neben 7 g Vor- und Nachlauf, die aber auch aus fast reinem Cyanid bestehen, 51 g des analysenreinen Körpers, was einer nahezu theoretischen Ausbeute entspricht.

Durch längeres Kochen mit überschüssigem wäßrig-alkoholischem Kali oder durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf  $110^{\circ}$  wird das Nitril vollständig zur  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure verseift, die beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung sofort fest ausfällt und nach dem Trocknen auf Ton den richtigen Schmelzpunkt ( $52^{\circ}$ ) zeigt.

0.1445 g Sbst.: 0.3871 g  $\text{CO}_2$ , 0.0985 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Ber. C 73.17, H 7.31.  
Gef. » 73.06, » 7.57.

## II. Verbindungen der Phenyl-butan-Reihe.

Den Ausgangspunkt für die Verbindungen der Phenylbutan-Reihe stellt das  $\gamma$ -Phenylbuttersäurenitril dar, welches sich mit Natrium und Äthylalkohol zum  $\gamma$ -Phenylbutylamin reduzieren läßt. Dabei zeigt sich, daß die Ausbeute in einem bis jetzt selten beobachteten Grade von der Trockenheit des Alkohols abhängt: verwendet man absoluten Alkohol, den man nur durch Destillieren über Natrium getrocknet hat, so werden bloß 25 % des Nitrils reduziert, 75 % dagegen zum Amid der Phenylbuttersäure und zur Säure selbst verseift; besser wird die Ausbeute an dem Amin, wenn man den Alkohol außerdem noch mehrere Tage über metallischem Calcium stehen läßt, und sie erreicht 70 %, wird also zu einer ganz zufriedenstellenden, wenn man das Trocknen über Calcium auf mehrere Wochen ausdehnt.

Zur Darstellung von

$\delta$ -Phenyl-butylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{NH}_2$ ,

löst man das  $\gamma$ -Phenylpropylcyanid in der fünfzigfachen Menge Alkohol, setzt in schnellem Tempo das doppelte Gewicht Natrium zu und treibt nach dem Auflösen des letzteren den Alkohol mit Wasserdampf ab. Um die kleine Menge Base, die sich mit verflüchtigt, zu gewinnen, dampft man das Destillat nach dem Ansäuern ein, löst den Rückstand in Wasser und vereinigt mit dem Rückstand der Wasserdampf-Destillation. Man äthert aus, entzieht dem Äther

das Phenylbutylamin durch verdünnte Säure und setzt es wieder mit Alkali in Freiheit. Aus dem im Äther zurückbleibenden Gemenge von Phenylbuttersäurenitril und Phenylbuttersäureamid kann der größere Teil des ersteren durch Destillation wiedergewonnen werden.

Das Phenylbutylamin destilliert unter 17 mm Druck bei 123—124° als eine ganz farblose Flüssigkeit von nur schwachem Geruch, löst sich kaum in Wasser, ist mit Wasserdampf wenig flüchtig und zieht an der Luft viel langsamer, als z. B. Benzylamin und die rein aliphatischen Amine, Wasser und Kohlensäure an.

0.1828 g Sbst.: 0.5442 g CO<sub>2</sub>, 0.1653 g H<sub>2</sub>O. — 0.1566 g Sbst.: 13.7 ccm N (26°, 747 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>. Ber. C 80.53, H 10.07, N 9.4.  
Gef. » 80.17, » 10.11, » 9.7.

Das Platindoppelsalz ist auch in heißem Wasser wenig löslich und krystallisiert in hellen, glänzenden Kryställchen, die sich etwas oberhalb 180° schwärzen und bei 205° unter Aufschäumen zersetzen.

0.1802 g Sbst.: 0.0495 g Pt.

[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>, HCl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 27.55. Gef. Pt 27.47.

Das Pikrat löst sich spielend leicht in Alkohol; aus der mit viel Äther versetzten alkoholischen Lösung krystallisiert es beim Verdunsten in schönen gelben Blättchen vom Schmp. 125°.

Das bei der erschöpfenden Methylierung entstehende Jodmethylat des Phenylbutylamins ist spielend leicht löslich in Chloroform, mäßig in kaltem Alkohol und wird auch von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen; es krystallisiert beim Erkalten der heißen, wäßrigen Lösung in schön ausgebildeten, langen, derben Nadeln vom Schmp. 191—192°.

0.1900 g Sbst.: 0.1403 g AgJ.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J. Ber. J 39.82. Gef. J 39.9.

Die Benzoylverbindung zeigt im Gegensatz zum Benzoylphenylpropylamin<sup>1)</sup> und Benzoylphenylamylamin (vergl. Abschnitt III) und in Anlehnung an das gleichfalls eine paare Anzahl von Methylengruppen enthaltende Benzoylphenyläthylamin<sup>2)</sup> eine große Tendenz zum Krystallisieren. Sie scheidet sich bei der Darstellung nach Schotten-Baumann sofort fest ab und krystallisiert aus Alkohol in der Kälte in prachtvollen, glänzenden Krystallnadeln vom Schmp. 83.5°.

0.1845 g Sbst.: 0.5475 g CO<sub>2</sub>, 0.1321 g H<sub>2</sub>O. — 0.1782 g Sbst.: 9.1 ccm N (23°, 748 mm).

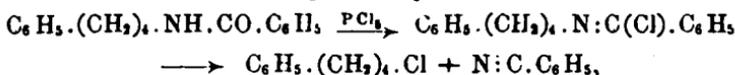
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 80.63, H 7.5, N 5.53.  
Gef. » 80.93, » 7.9, » 5.62.

<sup>1)</sup> Senfter und Tafel, diese Berichte **27**, 2309 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 1907 [1893].

$\delta$ -Chlorbutyl-benzol,  $C_6H_5.(CH_2)_4.Cl$ .

Wie die Benzoylderivate der phenoxylierten Fettbasen,  $C_6H_5O(CH_2)_2.NH.CO.C_6H_5$ <sup>1)</sup>, läßt sich das Benzoylphenylbutylamin, nachdem es durch Phosphorpentachlorid in das Imidchlorid verwandelt worden ist, bei höherer Temperatur spalten:



und die Versuchsanordnung ist hier eine ebenso einfache: Man schmilzt in einem mit Steigrohr und Chlorcalcium-Verschluß versehenen Destillierkolben das Amid mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammen und unterwirft die resultierende, klare, gelb gefärbte Flüssigkeit der Destillation unter gewöhnlichem Druck; erst destilliert Phosphoroxychlorid über, dann steigt die Temperatur auf 180°, und es verflüchtigt sich bei 230° ein Gemenge von Benzonitril und Chlorbutylamin, welches bis fast zum letzten Tropfen wasserhell bleibt. Im Kolben bleibt eine unbedeutende Menge (ca. 9 g aus 100 g Amid) eines harzigen Rückstandes. Das Destillat wird in der üblichen Weise zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids mit Eiswasser, dann mit warmem Wasser behandelt, das Gemenge von Nitril und Phenylbutylchlorid in Äther aufgenommen, und — da sich eine Trennung durch fraktionierte Destillation nicht durchführen läßt — das Nitril durch Erhitzen mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure verseift. Man kann dabei, ohne eine Zersetzung des Chlorids zu befürchten, mit der Temperatur auf 160° heraufgehen und so die Verseifung in mehreren Stunden bewerkstelligen, während sie bei niederen Temperaturen eine bedeutend längere Zeit beansprucht. Das nach dem Entfernen der Benzoessäure mit Alkali zurückbleibende Chlorid siedet unter 17 mm Druck bei 122—123° ohne Vorlauf und nennenswerten Rückstand und stellt eine farblose, angenehmer als das Chlorpropylbenzol riechende Flüssigkeit dar.

0.1678 g Sbst.: 0.4405 g  $CO_2$ , 0.1230 g  $H_2O$ . — 0.1515 g Sbst.: 0.1292 g AgCl.

$C_6H_5.(CH_2)_4.Cl$ . Ber. C 71.21, H 7.71, Cl 21.07.

Gef. » 71.59, » 8.24, » 21.10.

Aus 100 g Benzoylphenylbutylamin erhält man 47 g Phenylbutylchlorid, d. h. 75 % der Theorie, und da für die Darstellung von 100 g Phenylbutylbenzamid annähernd 95 g Chlorpropylbenzol erforderlich sind, so kann man sagen, daß die Verlängerung der aliphatischen Kette im Phenylpropylchlorid um eine Methylengruppe sich mit der recht guten Ausbeute von 50 % bewerkstelligen läßt. Da sich das

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 88, 956 [1905].

selbe Verhältnis beim Übergang von  $C_6H_5.(CH_2)_4.Cl$  in  $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl$  wiederfindet, so ist zu hoffen, daß auch bei der Synthese der höheren Homologen die Ausbeuten keine viel schlechteren sein werden.

$\delta$ -Jodbutyl-benzol,  $J.(CH_2)_4.C_6H_5$ ,

kann aus dem Chlorid in der üblichen Weise mit Hilfe von Jodnatrium dargestellt werden und siedet, abgesehen von einem kleinen noch chlorhaltigen Vorlauf, der Hauptmenge nach unter 15 mm Druck bei 148—151°.

0.2396 g Sbst.: 0.2136 g AgJ.

$C_6H_5.(CH_2)_4.J$ . Ber. J 48.8. Gef. J 48.2.

Bei der Destillation scheint eine ganz geringe Zersetzung stattzufinden.

$\delta$ -Phenyl-valeriansäurenitril,  $CN.(CH_2)_4.C_6H_5$ ,

kann direkt aus dem noch etwas chlorhaltigen Rohprodukt der Einwirkung von Jodnatrium auf Chlorbutylbenzol in halogenfreiem Zustande gewonnen werden, wenn man das Jodid mit Cyankalium ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) 6—8 Stdn. in alkoholisch-wäßriger Lösung kocht. Beim Destillieren im Vakuum (17 mm) steigt die Temperatur sehr schnell auf 157° und von da bis 161° destilliert das Nitril als farbloses, nicht erstarrendes, durchdringend riechendes Öl, während im Destillierkolben eine ganz kleine Menge des weiter unten beschriebenen Amids zurückbleibt.

0.1678 g Sbst.: 0.5082 g  $CO_2$ , 0.1285 g  $H_2O$ . — 0.1548 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 752 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_4.CN$ . Ber. C 83.01, H 8.17, N 8.80.

Gef. • 82.60, • 8.51, • 8.78.

Beim Kochen mit viel überschüssigem Alkali in alkoholisch-wäßriger Lösung wird das Nitril glatt zur normalen  $\delta$ -Phenyl-valeriansäure verseift, die durch Säuren als schnell erstarrendes Öl ausfällt und aus heißem Wasser in schneeweißen, silberglänzenden Blättchen vom richtigen Schmp. 58—59° krystallisiert.

0.1738 g Sbst.: 0.4710 g  $CO_2$ , 0.1267 g  $H_2O$ .

$C_6H_5.(CH_2)_4.CO_2H$ . Ber. C 74.15, H 7.86.

Gef. • 73.90, • 8.10.

Daraus folgt, daß die Chlorphosphor-Destillation auch beim Phenylbutylamin, wie in allen anderen, bisher untersuchten Fällen, keine Veränderung der Kohlenstoffkette bewirkt.

Durch Anwendung von weniger Alkali und kurzes Kochen läßt sich die Verseifung des Nitrils beim Amid aufhalten; auf Zusatz von

Wasser zur alkoholisch-wäßrigen, alkalischen Lösung erhält man ein Öl, das zum größten Teil erstarrt und nach dem Abpressen auf Ton das reine, bei 109° schmelzende  $\delta$ -Phenyl-valeriansäureamid darstellt.

0.1557 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 751 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_4.CO.NH_2$ . Ber. N 7.9. Gef. N 8.01.

### III. Verbindungen der Phenyl-pentan-Reihe.

Zu Verbindungen der Phenylpentan-Reihe kann man, wie in der Einleitung erwähnt, entweder vom Phenylvaleriansäurenitril oder vom  $\alpha$ -Chloramylbenzamid aus gelangen. Der letztere Weg ist der bei weitem einfachere und gestattet eine ungemein ergiebige Synthese des Benzoyl-phenyl-amylamins,  $C_6H_5.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$ , und des  $\alpha$ -Chloramyl-benzols,  $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl$ .

Wenn man Benzoyl- $\alpha$ -chloramylamin,  $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.Cl$ , mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid und etwa der zehnfachen Menge Benzol zusammenbringt und auf dem Wasserbade anwärmt, so setzt alsbald eine ungemein energische Reaktion ein, indem sich die Flüssigkeit dunkelbraun färbt und Ströme von Salzsäure entweichen. Man vervollständigt die Umsetzung durch weiteres mehrstündiges Erwärmen zum schwachen Sieden, gießt den Kolbeninhalt auf Eis und treibt das unverbrauchte Benzol mit Wasserdampf ab. Das im Rückstand bleibende, dunkle, zähflüssige Öl ist in der Regel halogenfrei, stellt nahezu reines Benzoyl-phenyl-amylamin dar und kann, nachdem es in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet worden ist, zur Darstellung von Chloramylbenzol direkt Verwendung finden. Die Ausbeute beträgt auch bei Verarbeitung von größeren Mengen Chloramylbenzamid (etwa 100 g) gegen 90 % der Theorie.

Zur Analyse wurde eine kleine Probe der schnellen Destillation im Vakuum unterworfen: nach einem geringfügigen Vorlauf destilliert die Hauptmenge bei 273—275° unter 15 mm Druck über, und erst zum Schluß machen sich Zersetzungserscheinungen bemerkbar. Das Destillat stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, die recht genau stimmende Analysenwerte ergab,

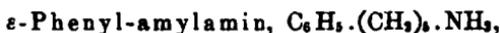
0.2057 g Sbst.: 0.6070 g  $CO_2$ , 0.1481 g  $H_2O$ .

$C_6H_5.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$ . Ber. C 80.9, H 7.90.

Gef. » 80.6, » 8.05,

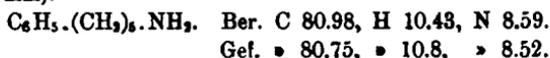
aber im Gegensatz zu dem Benzoylierungsprodukt des ganz reinen Phenylamylamins (vergl. weiter unten) beim Stehen nicht erstarrte. Ich messe indessen diesem Umstand keine besondere Bedeutung bei, da auch das aus ganz reiner Base gewonnene Benzoylprodukt wenig kry-

stallisationsfreudig ist und bei dem niedrigen Schmelzpunkt durch ganz kleine Beimengungen offenbar am Festwerden stark verhindert werden kann. Das



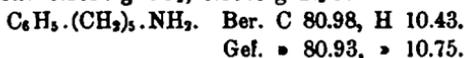
kann aus dem Rohprodukt der Umsetzung zwischen Benzol, Chloramylbenzamid und Aluminiumchlorid durch Verseifung mit Salzsäure im Rohr gewonnen werden und stellt, wenn man es in der üblichen Weise in Freiheit setzt, eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die wie das niedere Homologe nur schwach basischen Geruch besitzt, unter 15 mm bei 131° siedet, mit Wasserdampf nur wenig flüchtig ist und aus der Luft nur langsam Kohlensäure und Wasser anzieht.

0.2102 g Sbst.: 0.6237 g CO<sub>2</sub>, 0.2048 g H<sub>2</sub>O. — 0.1703 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 766 mm).



Ein Produkt von ganz entsprechendem Siedepunkt (137° unter 18 mm Druck) erhält man, wenn man Phenylvaleriansäurenitril mit Natrium und trockenem Alkohol in genau derselben Weise reduziert wie das beim Nitril der Phenylbernsteinsäure angegeben worden ist, und das basische Produkt der Reduktion, dessen Menge auch ca. 70% der Theorie beträgt, auf analogem Wege herausarbeitet.

0.1694 g Sbst.: 0.5027 g CO<sub>2</sub>, 0.1675 g H<sub>2</sub>O.



Beide Basen liefern identische Salze und dasselbe Produkt bei der erschöpfenden Methylierung, so daß die Derivate im Folgenden nicht getrennt beschrieben zu werden brauchen; die Bezifferung I bei den Analysenzahlen bezieht sich auf das Produkt der Friedel-Crafts'schen Reaktion, Bezifferung II auf die auf reduktivem Wege gewonnene Base.

Das Platinsalz fällt in wäßriger Lösung fest aus, löst sich etwas, aber nicht sehr reichlich in heißem Wasser und fällt beim Erkalten in kleinen Blättchen aus, die sich bei 200° zu schwärzen beginnen und etwas unterhalb 220° unter Aufschäumen zersetzen.

I. 0.1152 g Sbst.: 0.0302 g Pt. — II. 0.1375 g Sbst.: 0.0364 g Pt.

[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> · NH<sub>2</sub>, HCl]<sub>2</sub> PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 26.49. Gef. Pt I. 26.25, II. 26.47.

Das Pikrat ist, wie in der Phenylbutyl-Reihe in Alkohol und alkoholhaltigem Äther leicht löslich. In ganz trockenem Äther scheidet es sich bei größerer Konzentration sofort fest ab, erweicht bei 150° und schmilzt bei 152—153°.

II. 0.1270 g Sbst.: 15.7 ccm N (19°, 763 mm).



Beim erschöpfenden Methylieren mit Jodmethyl und Alkali in methylalkoholischer Lösung erhält man nach dem Verdunsten des Methylalkohols und Zusatz von Wasser zum Rückstand das Jodmethylat als festen Körper, der sich auch ohne Übersättigung der Flüssigkeit mit Alkali fast vollständig abscheidet. Die Verbindung ist, wie das analoge Produkt in der Phenylbutan-Reihe, spielend leicht löslich in Chloroform, wenig löslich dagegen in kaltem Alkohol und in kaltem Wasser. Aus Alkohol erhält man es in Form einer verfilzten, schwer filtrierbaren Masse, aus Wasser hingegen in glänzenden weißen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 181°.

I. 0.1994 g Sbst.: 0.1405 g AgJ.

$C_6H_5.(CH_2)_5.N(CH_3)_3.J.$  Ber. J 38.14. Gef. J 38.10.

Das nach Umsetzung mit Chlorsilber und Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure ausfallende Platinsalz scheidet sich aus heißem Wasser in feinen hellroten Kryställchen ab, die bei 219° schmelzen.

I. 0.1506 g Sbst.: 0.0356 g Pt. — II. 0.1460 g Sbst.: 0.0346 g Pt.

$[C_6H_5.(CH_2)_5.N(CH_2)_3.Cl]_2PtCl_4.$  Ber. Pt 23.78. Gef. Pt I. 23.65, II. 23.70.

Die Benzoylverbindung erhält man nach Schotten-Baumann als dickes Öl, das nach mehrtägigem Stehen in der Kälte erstarrt und in allen Lösungsmitteln außer in Ligroin leicht löslich ist. Löst man den Körper in Äther, setzt Ligroin bis zur Trübung zu, filtriert und läßt die klare Flüssigkeit langsam bei Zimmertemperatur verdunsten, so scheidet sich das Phenylamylbenzamid in langen zarten Nadeln ab, die bei 60° schmelzen.

0.1177 g Sbst.: 0.3501 g  $CO_2$ , 0.0868 g  $H_2O$ . — 0.1712 g Sbst.: 8.1 ccm N (20°, 753 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5.$  Ber. C 80.9, H 7.86, N 5.24.

Gef. » 81.1, » 8.19, » 5.37.

$\epsilon$ -Chloramyl-benzol,  $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl.$

Wie das Benzoylphenylbutylamin, so läßt sich auch das Benzoylphenylamylamin mit Chlorphosphor glatt in Reaktion bringen und zwar kann man, wie oben bemerkt, das rohe Benzoylprodukt, nachdem es bloß gut getrocknet worden ist, zur Umsetzung benutzen. Wenn man es in der auf S. 2846 geschilderten Weise mit Phosphorpentachlorid schmilzt, die gelbe Flüssigkeit bei gewöhnlichem Druck überdestilliert, im Destillat das Phosphoroxychlorid durch kaltes Wasser und das gebildete Benzozonitril durch Erhitzen mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 140—150° verseift, dann erhält man nach dem Entfernen der Benzoesäure mit Hilfe von Alkali das neue Chlorid als ein außerordentlich angenehm riechendes Öl, welches unter 18 mm der Hauptmenge nach bei 134° siedet unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes, der innerhalb der nächsten vier Grade übergeht; dabei wird in ganz geringem Betrage Chlorwasserstoff abgespalten, was man sowohl am Geruch im Destillierapparat als auch an den Analysenzahlen merken kann.

0.1658 g Sbst.: 0.4435 g CO<sub>2</sub>, 0.1299 g H<sub>2</sub>O. — 0.3428 g Sbst.: 0.2650 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·Cl. Ber. C 72.33, H 8.2, Cl 19.45.

Gef. » 72.95, » 8.7, » 19.15.

Die Ausbeute beträgt — auf das Benzoylphenylamylamin bezogen — 75% der Theorie, so daß man unter Zuhilfenahme der Friedel-Craftsschen Umsetzung aus 100 g des in größeren Mengen leicht zugänglichen Benzoyl-*ε*-chlor-amylamins gegen 50 g Phenylamylchlorid darstellen kann. Bei Verarbeitung noch größerer Mengen wird es sich vielleicht empfehlen, um einer Zersetzung des Chlorids möglichst vorzubeugen, die Destillation mit Phosphorpentachlorid, nachdem das Phosphoroxychlorid übergegangen ist, im luftverdünnten Raume fortzusetzen.

Mit überschüssigem Phenolnatrium in alkoholischer Lösung setzt sich das Phenylamylchlorid um zum

*ε*-Phenylamyl-phenyl-äther, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

der sich nach dem Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf als ein glycerinähnliches, auch beim längeren Stehen nicht fest werdendes Öl absetzt, und unter 14 mm Druck konstant bei 198° siedet.

0.1548 g Sbst.: 0.4809 g CO<sub>2</sub>, 0.1197 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 85.0, H 8.33.

Gef. » 84.73, » 8.59.

Mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung gekocht, setzt sich das Chlorid in der gewöhnlichen Weise zum

*ε*-Jodamyl-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·J,

um, welches nach dem Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf in öligler Form zurückbleibt und beim Fraktionieren nach einem kleinen, etwas Chlor enthaltenden Vorlauf der Hauptmenge nach unter 20 mm Druck bei 158—165° übergeht; ein kleiner Nachlauf folgt bis 170°.

0.1676 g Sbst.: 0.1428 g AgJ.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·J. Ber. J 46.35. Gef. J 46.05.

Daß in dem Jodid die normale Amylkette enthalten ist, die Chlorphosphor-Destillation also auch beim Phenylamylbenzamid ebensowenig wie beim Phenylbutylbenzamid von einer Bindungsverschiebung begleitet ist, ergibt sich daraus, daß sich das Jodamylbenzol beim Zusammenbringen mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin sehr schnell zum Trimethyl-phenylamyl-ammoniumjodid vom Schmp. 181° vereinigt, welches sich mit dem durch erschöpfende Methylierung des Phenylamylamins dargestellten Produkt identisch erweist. Man kann unter diesen Umständen mit großer Sicherheit annehmen, daß die Chlorphosphor-Reaktion auch in ihrer Anwendung auf die Homologen

des Phenylamylamins ohne Veränderungen der Kohlenwasserstoffkette verlaufen wird.

### Die Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf den $\epsilon$ -Chloramyl-phenyl-äther

führt ebenso wenig wie beim Chlorpropylphenyläther zu dem auf S. 2851 beschriebenen chlorfreien Äther  $C_6H_5.(CH_2)_5.O.C_6H_5$ . Bei der recht energischen Reaktion entsteht außer Phenol 1. in sehr geringer Menge (ca. 2 g aus 20 g Chloräther) ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges zähes Öl, das im Vakuum ganz inkonstant bei 190–230° (noch einen Rückstand hinterlassend) unter Gelbfärbung übergeht und den gesuchten Äther, wenn überhaupt, nur in ganz geringer Menge enthalten dürfte, und 2. in etwas reichlicherer Menge (ca. 6 g aus 20 g Chloräther) eine mit Wasserdampf flüchtige, unter 16 mm bei 94–98°, unter gewöhnlichem Druck bei 200–212° siedende Verbindung von schwachem Geruch, deren Zusammensetzung annähernd der Formel  $C_6H_5.C_3H_7$  entspricht. (Ber. C 90.41, H 9.59. Gef. C 89.6, H 9.83.) Mit dem Phenylamylen  $C_6H_5.(CH_2)_5.CH:CH_2$ , welches aus Phenylamyl-trimethylammoniumhydroxyd bei der Destillation in geringer Menge erhalten wird und demnächst in anderem Zusammenhang beschrieben werden soll, scheint die Verbindung nicht identisch zu sein, da sie weniger intensiv riecht und ca. 20° höher siedet, und es ist bei der Inkonzanz des Siedepunktes überhaupt fraglich, ob man es in ihr mit einem einheitlichen Körper zu tun hat.

Ein Produkt von ganz ähnlichem Siedepunkt und annähernd derselben Zusammensetzung bildet sich (und war in etwa derselben Ausbeute), wenn man  $\alpha,\epsilon$ -Dichlor- oder -Dibrompentan mit Aluminiumchlorid und Benzol umsetzt. Daneben entsteht ein im Vakuum von 180° ab in weiten Grenzen siedendes dickes Öl, welches, nachdem ein Teil abdestilliert worden ist, partiell fest wird und allem Anschein nach die Produkte der Einwirkung mehrerer Moleküle Benzol und Dihalogenpentan aufeinander enthält. Dieses Resultat erscheint recht unerwartet, wenn man bedenkt, daß Äthylenchlorid und auch Chloride zweibasischer Fettsäuren<sup>1)</sup> sich mit Benzol und Aluminiumchlorid recht glatt zu Verbindungen mit zwei endständigen Phenylresten umsetzen. Es zeigt aber jedenfalls, daß für die Synthesen in der Phenylpentan-Reihe die Dihalogenpentan-Verbindungen bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion nicht in Betracht kommen.

Hrn. Dr. F. Risse, der mich bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung mit Ausdauer unterstützt hat, möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken. Zu großem Dank bin ich auch der Firma Schimmel & Co. in Leipzig für die Überlassung einer größeren Quantität reinen Hydrozimmtalkohols verbunden.

<sup>1)</sup> Vom Succinyl- bis zum Azelainsäurechlorid. Vergl. die neueren Arbeiten von Etaix, Ann. chim. phys. [7] 9, 372.