

565. J. v. Braun und W. Sobocki: Synthese von Verbindungen der normalen Amylreihe aus Piperidin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1910.)

Der Zugang zu Verbindungen, welche die unverzweigte Kette $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 -$ enthalten, ist bekanntlich ein recht schwieriger; in der Natur kommen sie, im Gegensatz zu manchen höheren normalen Gliedern der Fettreihe und ebenso im Gegensatz zu Amylverbindungen mit verzweigter Kette nur ganz spärlich vor¹⁾, und die Gewinnung des *n*-Valeraldehyds, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHO}$, aus welchem der normale Amylalkohol und die normalen Amylhalogenverbindungen sich darstellen lassen²⁾, ferner auch des *n*-Amylamins (aus *n*-Capronsäureamid oder *n*-Valeronitril) ist recht teuer und zum Teil wenig ergiebig. Als wir daher kürzlich, gelegentlich von Versuchen, über die wir an anderer Stelle berichten werden, einige Verbindungen der normalen Amylreihe darstellen mußten, benutzten wir die Gelegenheit, um einen neuen, in diese Reihe führenden Weg ausfindig zu machen, und dies gelang uns auch in recht glatter Weise, indem wir das Piperidin zum Ausgangspunkt nahmen.

Vor einiger Zeit teilte der eine von uns kurz mit, daß das aus Piperidin entstehende ϵ -Chloramyl-benzamid, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gegen Reduktionsmittel außerordentlich resistent ist³⁾; mit keinem der gebräuchlichen Mittel hat sich der Ersatz des Chlors gegen Wasserstoff in einigermaßen größerem Umfange durchführen lassen. Daß die entsprechende Jodverbindung für die Eliminierung des Halogens geeigneter sein würde, war bis zum gewissen Grade vorauszusehen, und in der Tat konnten wir feststellen, daß unter geeigneten Bedingungen das *n*-Amyl-benzamid, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sich aus Jodamyl-benzamid in äußerst glatter Weise gewinnen läßt.

Zu seiner Darstellung übergießt man die Jodverbindung mit so viel konzentrierter Salzsäure und Eisessig, daß eine klare Lösung resultiert (auf 100 g Jodid etwa 1 kg Salzsäure und 500 g Eisessig), kühlt mit Eis ab und trägt innerhalb einer Stunde in kleinen Portionen die dem Jodid gleiche Gewichtsmenge Zinkstaub unter Turbinieren ein. Nach Ablauf von mehreren Stunden setzt man, ohne weiter für Kühlung zu sorgen, noch dieselbe Quantität Zink auf einmal zu und turbiniert weiter, bis eine der Flüssigkeit entnommene Probe sich als

¹⁾ Vergl. z. B. Dunstan, Henry, Journ. Chem. Soc. 73, 226.

²⁾ Lieben und Rossi, Ann. d. Chem. 159, 70 [1871].

³⁾ Diese Berichte 42, 1434 [1909].

frei von organischen Halogenverbindungen erweist. Hat man reines Jodamyl-benzamid als Ausgangsmaterial genommen, so ist dieser Zeitpunkt nach etwa 2 Tagen erreicht. Hat man aber, was für das präparative Arbeiten weit bequemer ist, rohes Jodamid angewandt (wie es durch Kochen der Chlorverbindung mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung und Fällen mit Wasser entsteht und immer kleine Mengen Chlorid enthält), so ist dem Reaktionsprodukt unverändertes Chloramylbenzamid beigemischt, welches auch bei fortgesetzter Einwirkung des Zinks sein Halogen nicht abgibt. Man unterbricht dann das Turbinieren, sobald keine organische Jodverbindung in der Reaktionsflüssigkeit mehr nachweisbar ist, gießt vom Zinkschlamm ab, preßt letzteren gut aus, verdünnt die Flüssigkeit mit viel Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, wäscht mit Soda, trocknet über Kaliumcarbonat und fraktioniert im Vakuum.

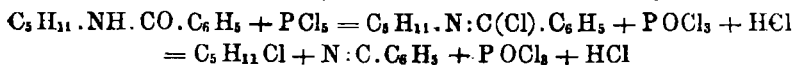
Das *n*-Amyl-benzamid, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, destilliert fast vollständig unter 15 mm Druck bei 208—210°, dann folgt bis 220° ein geringer, noch halogenfreier Nachlauf, und es hinterbleibt im Destillationskolben, falls man vom rohen Jodamid ausgegangen ist, lediglich das unveränderte, erst bei ca. 240° destillierende Chloramylbenzamid. Die Benzoylverbindung des *n*-Amylamins stellt ein schwer bewegliches, ganz farbloses Öl dar, welches auch bei längerem Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; die Menge entspricht sehr nahe der des angewandten Jodids.

0.1728 g Sbst.: 0.4750 g CO_2 , 0.1336 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}$. Ber. C 75.39, H 8.90.

Gef. » 74.97, » 8.65.

Durch Verseifung läßt sich aus dem Amid natürlich glatt das *n*-Amyl-amin erhalten. Wichtiger noch in präparativer Hinsicht scheint uns die Tatsache zu sein, daß man vom Amylbenzamid aus in einer Operation direkt zum *n*-Amylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Cl}$, und zum *n*-Amylbromid, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Br}$, gelangen kann, wovon man die in den letzten Jahren von dem einen von uns vielfach durchgeführte Destillation mit Chlor- und Bromphosphor¹⁾ zu Hilfe nimmt und das neben den Halogenprodukten nach der Gleichung:



entstandene Benzonitril durch fraktionierte Destillation, oder — was quantitativer geht — durch Verseifung entfernt.

Die Destillation mit Phosphorpentachlorid läßt sich unter gewöhnlichem Druck durchführen; das in einem Fraktionierkolben unter

¹⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 43, 2837 [1910].

Ausschluß der Feuchtigkeit der Luft zusammengeschmolzene Gemenge von Amid und PCl_5 verflüchtigt sich beim Destillieren über freier Flamme zwischen 90° und 180° als ganz farblose Flüssigkeit, nur einen geringen, harzigen Rückstand im Kolben hinterlassend. Das durch kaltes Wasser vom Phosphoroxychlorid befreite Destillat erweist sich als mit Wasserdampf ohne Rückstand flüchtig und liefert, nachdem es mit der dreifachen Menge Salzsäure 5 Stunden auf 150° erwärmt worden ist, völlig reines bei 106° siedendes *n*-Amylchlorid.

0.1421 g Sbst.: 0.1912 g AgCl .

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$. Ber. Cl 33.33. Gef. Cl 33.29.

Arbeitet man mit Bromphosphor, so empfiehlt sich die Anwendung des luftverdünnten Raumes: das zu einer blutroten Flüssigkeit schnell zusammenschmelzende Gemenge von Amyl-benzamid und PBr_5 , destilliert, nur etwa den 10. Teil des Kolbeninhalts als harzige Masse zurücklassend, unter 20 mm bis gegen 100° als nur schwach gelblich gefärbte, schwere Flüssigkeit über, welche nach Zerstörung des Phosphoroxybromids durch Eiswasser und des Benzonnitrils durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure sich ohne Rückstand mit Wasserdampf verflüchtigt. Das farblose Destillat siedet bis auf einen ganz geringen Rückstand bei $129\text{--}130^\circ$ (750 mm) und zeigt auch genau die Zusammensetzung des *n*-Amylbromids.

0.1956 g Sbst.: 0.2840 g CO_2 , 0.1229 g H_2O . — 0.1600 g Sbst.: 0.2000 g AgBr .

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$. Ber. C 39.73, H 7.29, Br 52.98.

Gef. » 39.60, » 7.04, » 53.19.

Aus 44 g Amyl-benzamid konnten wir gleich beim ersten Versuch 20 g *n*-Amylbromid erhalten, was 60 % der Theorie entspricht.

Die Ausbeute wird sich sicher dadurch noch verbessern lassen, daß man für eine gute Kühlung der Vorlage bei der Destillation mit Bromphosphor sorgt: wir hatten zwar zwischen Destillationsapparat und Pumpe ein mit Eis gekühltes Gefäß eingeschaltet, konnten aber trotzdem gegen Ende der Destillation beobachten, wie das leicht flüchtige Bromid sich daraus zum Teil verflüchtigte. Durch Einschalten mehrerer Gefäße wird sich unzweifelhaft die Ausbeute an Amylbromid auf dieselbe Höhe (85—90 %), wie sie früher in analogen Fällen beobachtet wurde¹⁾ bringen lassen, so daß die Bereitung größerer Mengen dieses Bromids keine Schwierigkeiten bieten dürfte.

Wenn auch nach den zahlreichen, von dem einen von uns bis jetzt gemachten Beobachtungen die Destillation eines Amids mit Halogenphosphor ohne Isomerisierung der Kohlenstoffkette verläuft, so hielten wir es doch für zweckmäßig, die normale Struktur

¹⁾ Vergl. z. B. diese Berichte **39**, 2018 [1906].

unseres Amylbromids einwandfrei festzulegen. Zu diesem Zweck ersetzen wir in ihm durch mehrstündiges Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung das Brom durch Cyan: die in quantitativer Menge gebildete Cyanverbindung zeigte bei einem Vergleich denselben Siedepunkt (163° unter 757 mm) wie das Nitril der normalen Capronsäure, $C_6H_{11}.CN$, welches der eine von uns vor einem Jahr beschrieben hat¹⁾, und sie lieferte ferner bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Hexylamin, dessen Chlorhydrat (zerfließliche Blättchen vom Schmp. 219°) sich ganz identisch erwies mit dem Salz der Base, die man nach Frentzel²⁾ aus dem Amid der Heptylsäure, $CH_3.(CH_2)_5.CO.NH_2$, mit Hilfe der Hofmannschen Reaktion gewinnen kann. Das Platinsalz des auf beiden Wegen gewonnenen *n*-Hexylamins fällt in gelben Blättchen aus und schmilzt bei $236-238^{\circ}$ unter Zersetzung.

556. M. M. Richter: Über Oxonium-hydrosulfide des *p*-Benzochinons.

(Eingegangen am 6. Dezember 1910.)

Gelegentlich einer Arbeit über Schwefelfarbstoffe wurde auch die Einwirkung von rohem Hydropersulfid auf *p*-Benzochinon näher untersucht.

Es zeigte sich, daß diese beiden Verbindungen in trocknen Lösungsmitteln, am besten in Schwefelkohlenstoff gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur einen außerordentlich voluminösen und prächtig blau gefärbten Körper liefern, welcher recht labil ist und unter gewissen Bedingungen sich oft spontan in eine schwach gelblich gefärbte Verbindung umlagert. Als Resultat zahlreicher Versuche wurde schließlich festgestellt, daß bei dieser Reaktion jedwede Feuchtigkeit auszuschließen ist, und daß bei einem Überschuß von Benzochinon die blaue Verbindung, und bei einem Überschuß von Hydropersulfid die gelblich gefärbte Verbindung erhalten wird.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4549 [1909]. — Hr. Komppa hat mich bald darauf in freundlicher Weise aufmerksam gemacht, daß schon Wahlforss das *n*-Capronitril genau untersucht hat (diese Berichte **23**, R. 404 [1890] und **25**, R. 637 [1892]). Ich hatte die Wahlforss'sche Untersuchung übersehen, weil ich im Beilstein nichts darüber hatte finden können. B.

²⁾ Diese Berichte **16**, 743 [1883].