

$C_{11}H_{11}O_4N$. Ber. C 59.70, H 5.02, N 6.34.

I. Gef. » 59.67, » 5.31, » 6.63.

II. » » 59.84, » 4.97, » 6.53.

Darstellung von Dioxindol.

Man versetzt die Mischung von 250 ccm Wasser und 80 g Natriumhydrosulfid mit einem gelinden Überschuß von trockner Soda und trägt unter gründlichem Verreiben 20 g Isatin ein. Nachdem dieses vollständig verschwunden ist, übersättigt man den weißen Brei von Dioxindol und anorganischen Salzen stark mit Kohlensäure, saugt dann ohne zu waschen ab und trocknet im Schwefelsäure-Exsiccator. Die gepulverte Masse wird nun im Extraktionsapparat, aus dem man die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt hat und auch während der Operation abhält, vorsichtig mit Äther ausgezogen. Das Dioxindol setzt sich so in prachtvollen, farblosen bis schwach gelblichen Krystallkrusten ab. Erhalten wurden 15 g reines und als letzter Anteil 1 g weniger schönes Produkt, entsprechend 78.9 % der Theorie.

192. J. v. Braun und W. Sobacki:

Über die Darstellung von Chlor- und Bromverbindungen aus organischen Basen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. Mai 1911.)

In einer Anzahl von Mitteilungen hat der eine von uns in den letzten Jahren gezeigt, daß der zuerst von Pechmann am Methylbenzimidchlorid, $C_6H_5.C(Cl):N.CH_3$, beobachtete Zerfall eines Imidchlorids mit aromatischem Säurerest in ein aromatisches Säurenitril und Chloralkyl ($C_6H_5.CN$ und $Cl.CH_3$), eine außerordentlich verallgemeinerungsfähige Reaktion darstellt: sie findet statt bei einer Reihe von Homologen der Methylverbindung [z. B. bei den von $C_6H_5.CO.NH.C_3H_7$ ¹⁾ und $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.C_6H_5$ ²⁾ sich ableitenden Imidchloriden], sie wird nicht beeinträchtigt durch Gegenwart von Substituenten wie der Phenoxyrest (vergl. das Verhalten von $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.O.C_6H_5$ ³⁾ und $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_6.O.C_6H_5$ ⁴⁾ gegen PCl_5), sie verläuft in ganz entsprechender Weise bei Derivaten von Diaminen [z. B. bei den von $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_7.NH.CO.C_6H_5$ sich ableitenden Bis-imidchloriden⁵⁾]; sie erfolgt ferner glatt bei Amidchloriden $C_6H_5.C(Cl)_2.NR_2$ mit zwei einwertigen Alkylen am Stickstoff⁶⁾ und bei Amidchloriden

¹⁾ B. 43, 3596 [1910]. ²⁾ B. 43, 2837 [1910]. ³⁾ B. 38, 961 [1905].

⁴⁾ B. 39, 4112 [1906]. ⁵⁾ B. 38, 2340 [1905]. ⁶⁾ B. 37, 2812 [1904].

mit einer geschlossenen Ringkette am Stickstoff (z. B. bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylpiperidin¹⁾, -pyrrolidin usw.), und sie läßt sich endlich in ganz ähnlicher Weise durchführen, wenn man statt der Chlorverbindungen die Imid- und Amidbromide benutzt, die aus den Benzoylderivaten organischer Basen mit Bromphosphor gebildet werden²⁾.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Spaltung die mit dem Stickstoff verbundenen aliphatischen Ketten in ihrer Struktur stets unverändert läßt, daß sich also mit ihrer Hilfe ein durch Nebenreaktionen ungetrübter Ersatz von Amido- oder Imidogruppen durch 1 oder 2 Atome Halogen erzielen läßt, sind wir neuerdings zwei Fragen nähergetreten, deren Beantwortung uns für die Beurteilung des praktischen Wertes der neuen Arbeitsmethode wesentlich schien, nämlich: 1. der Frage, wie weit man in der Reihe der aliphatischen Amine und Diamine heraufsteigen kann, ohne zu befürchten, daß die Imidhalogenspaltung versagt, und 2. der Frage, ob die Herausarbeitung der bei der Spaltung gebildeten Chloride und Bromide sich einfach und bequem gestalten läßt.

Zu dieser letzteren Frage ist zu bemerken, daß die Spaltung selbst keinerlei experimentelle Schwierigkeiten bietet: man geht aus vom primären oder sekundären Amin, benzoiliert es, setzt mit PCl_5 oder PBr_5 (am besten bei Wasserbad-Temperatur) um und unterwirft das Gemenge des gebildeten POCl_2 (resp. POBr_2) und Imid- (oder Amid-)chlorids, resp. -bromids der Destillation, die bei Bromiden zweckmäßig im Vakuum, bei Chloriden im allgemeinen³⁾ unter gewöhnlichem Druck vorgenommen wird. — Das nach der Zerstörung des POCl_2 resp. POBr_2 durch Wasser aus Benzonitril und dem Chlorid oder Bromid bestehende Destillat läßt sich nun bloß in wenigen Fällen durch Destillation einigermaßen glatt in seine Bestandteile zerlegen; hat die Halogenverbindung nicht einen sehr hoch über oder sehr tief unter dem Benzonitril liegenden Siedepunkt, dann führt die Fraktionierung nur unvollkommen zur Trennung, und das Benzonitril muß chemisch durch Verseifung entfernt werden. Und da diese unter gewöhnlichem Druck sehr langsam verläuft und oft nicht vollständig ist, so ist man gezwungen, in geschmolzenen Glasröhren zu operieren, was bei Verarbeitung größerer Mengen einen außerordentlichen Übelstand bedeutet.

Die hier dem präparativen Arbeiten sich bietende Schwierigkeit gelang es uns nach einigen Vorversuchen, die nicht zum Ziel geführt

¹⁾ B. 37, 2917 [1904]. ²⁾ B. 37, 3210 [1904]; 39, 2018 [1906].

³⁾ Vergl. auch im experimentellen Teil bei Pentadecylchlorid und Dichlordodekan.

haben und auf die wir nicht eingehen wollen, dadurch zu überwinden, daß wir uns der Fähigkeit der Säurenitrile erinnerten, mit absolutem Alkohol und Salzsäure unter Bildung von in Äther unlöslichen Chlorhydraten der Imidoäther zu reagieren; wir fanden, daß die Gegenwart von Chloriden und Bromiden die Reaktionsfähigkeit des Benzonnitrils dem Alkohol und der Salzsäure gegenüber nur wenig verlangsamt und daß selbst mehrere hundert Gramm des Nitrils auf diesem Wege durch mehrtägiges Stehen in den salzsauren Benzimidäthyläther, $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$, HCl, sich überführen lassen. Man braucht dann bloß das Salz mit Äther auszufällen, um ein von Nitril so gut wie vollkommen freies Chlorid oder Bromid zu erhalten.

In ebenso günstigem Sinne ließ sich auch die zweite oben erörterte Frage beantworten. — Wir fingen in der Reihe der Monoamine zuerst mit der Untersuchung des *n*-Nonylamins an und wagten uns, nachdem wir hier die völlig glatte Bildung des *n*-Nonylbromids konstatiert hatten, noch viel höher herauf, nämlich bis zum *n*-Pentadecylamin, $C_{15}H_{31} \cdot NH_2$, und *n*-Heptadecylamin, $C_{17}H_{35} \cdot NH_2$; auch hier war das Resultat — die Bildung von Pentadecylchlorid, $C_{15}H_{31}Cl$ und Heptadecylchlorid, $C_{17}H_{35}Cl$ — ein über alle Erwartung günstiges, und dasselbe fanden wir, als wir in der Reihe der Diamine das höchste der bis jetzt bekannten — das Dodekamethylendiamin, $NH_2 \cdot (CH_2)_{12} \cdot NH_2$ — in den Kreis der Untersuchung zogen. Man kann also sagen, daß die Darstellung von Chlor- und Bromverbindungen aus primären Aminen nach der Imidhalogenspaltungsmethode eine Reaktion darstellt, die ganz allgemein anwendbar ist, bei den höheren Gliedern der Aminreihe mit nur wenig schlechterer Ausbeute als bei den niederen verläuft und mit Rücksicht auf die leichte Ausführung der Spaltung und die bequeme Herausarbeitung des halogenhaltigen Spaltungsproduktes eine recht wertvolle Arbeitsmethode darstellt. Ja, sie dürfte die einzige Methode sein, mit deren Hilfe es gelingt, eine Amidogruppe glatt durch Chlor oder Brom zu ersetzen, da der bisher bekannte Weg, die Einwirkung von NOCl oder NOBr, oder die Darstellung des zugehörigen Alkohols mit NO_2H (und dessen weitere Behandlung mit Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure) recht unzuverlässig ist und nur zu häufig mit Atomverschiebungen verknüpft ist; wie tiefgreifend diese sein können, haben erst kürzlich Demjanoff¹⁾ und Wallach²⁾ bei primären Basen gezeigt, die in der aliphatischen Kette einen Penta-, Hexa- oder Heptamethylenring tragen.

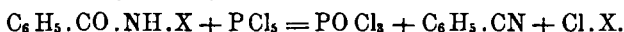
1) C. 1903, I, 828; 1904, I, 1214. 2) A. 353, 318 [1907]; 359, 311 [1908].

Man kann zu einer primären Base $X.CH_2.NH_2$ vor allem von einer Säure $X.CH_2.CO_2H$ aus (durch den Hofmannschen Abbau) oder von einem Chlorid (resp. Bromid, Jodid) $X.Cl$ aus (durch Kondensation mit Cyankalium und Reduktion des Nitrils) gelangen. Die Imidhalogenspaltungsmethode ermöglicht demnach einerseits die Umwandlung des Carboxyls in Chlor oder Brom und andererseits den Aufbau eines Chlorids $X.CH_2.Cl$ (oder Bromids) aus dem zugehörigen niederen Homologen. Sie erreicht in letzter Hinsicht dasselbe Ziel, zu dem man auch gelangen kann, wenn ein Halogenkörper $X.Cl$ nach Grignard mit Magnesium und Trioxymethylen umgesetzt oder mit Cyankalium kondensiert, verseift, esterifiziert, der Ester $X.CO_2C_2H_5$ nach Bouveault zum Alkohol $X.CH_2.OH$ reduziert und dieser letztere endlich mit Halogenwasserstoff behandelt wird; indessen scheint es uns nach unseren bisherigen Versuchen, als sei die Imidhalogenspaltungsmethode einfacher und bequemer in der Ausführung. Mit einem Vergleich der drei Methoden speziell in dem noch kaum bekannten Gebiet höherer fettaromatischer Verbindungen sind im hiesigen Institut die HHrn. Deutsch und Kruber beschäftigt und werden bald ausführlicher über ihre Resultate berichten.

1. Reindarstellung von Chloriden und Bromiden mit Hilfe des Pinner'schen Reaktion.

Zur Feststellung der günstigsten Bedingungen, unter denen das aus dem Benzoylderivat einer Base und Halogenphosphor entstehende Gemisch von Benzonitril und Chlorid (oder Bromid) in ein stickstoff-freies Produkt übergeführt werden kann, dienten uns verschiedene, schon von früheren Versuchen her bekannte Gemische, in denen neben Benzonitril Halogenverbindungen von sehr verschiedenem Siedepunkt enthalten waren.

Ein solches Gemenge enthält die Komponenten nicht genau in dem durch die Spaltungsgleichung z. B.



ausgedrückten Verhältnis, denn 1. verläuft die Spaltung nicht quantitativ, sondern mit einer in der Regel zwischen 60 % und 75 % schwankenden Ausbeute, und 2. wird ein Teil des Nitrils bei der Behandlung der Reaktionsmasse mit Wasser mit dem Phosphoroxychlorid oder -bromid zusammen verseift.

Wir verfahren daher zuerst so, daß wir uns durch eine Stickstoffbestimmung über den Gehalt des Gemenges an Nitril orientierten, dann die genau berechnete Menge Alkohol (1 Mol. auf 1 Mol. Nitril) zusetzten und 1 Mol. trocknen Chlorwasserstoff einleiteten. Wir überzeugten uns im Laufe der Zeit, daß diese Vorsicht überflüssig ist: Alkohol und Salzsäure stören,

wenn sie in nicht allzu großem Überschuß zugegen sind, die Pinnerische Reaktion beim Benzonitril nicht, und man kann daher ihre Menge ruhig so bemessen, als ob die sämtlichen, im Ausgangsprodukt enthaltenen Benzoylreste in Benzonitril übergegangen wären. Die nach dem Einleiten von Salzsäure alsbald beginnende Reaktion — die Bildung von salzsaurem Benzimid-äthyläther — dokumentiert sich nach außen zunächst nicht, da das Salz in organischen Halogenverbindungen eine nicht unbedeutende, von Fall zu Fall übrigens variierende Löslichkeit besitzt, und erst auf Zusatz von Äther erfolgt eine krystallinische Abscheidung des Chlorhydrats. Nach 24 Stunden krystallisiert meist ein großer Teil des Salzes auch ohne Äther-Zusatz aus, und nach weiteren 24 Stunden ist der allergrößte Teil des Nitrils umgesetzt. Hat das Chlorid oder Bromid einen vom Benzonitril ziemlich verschiedenen Siedepunkt, so kann man dann ruhig die Reaktionsmasse verarbeiten, indem man durch Zusatz von Äther den größten Teil des Salzes ausfällt, scharf absaugt, den Rest durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser entfernt, die Lösung trocknet und fraktioniert: die kleine, noch nicht umgesetzte Menge Nitril läßt sich dann beim Fraktionieren ohne viel Verlust an dem Halogenkörper entfernen. Liegt dagegen der Siedepunkt dem des Nitrils sehr nahe, so empfiehlt es sich noch 2—4 Tage zu warten, damit die Reaktion möglichst vollständig zu Ende kommt.

Aus einer größeren Reihe von Versuchen, die wir angestellt haben, seien hier als Beleg die folgenden, mit ϵ -Phenylamylbenzamid, Dibenzoyl-heptamethyldiamin und Benzoylpiperidin ausgeführten, kurz geschildert.

1. Das Destillationsprodukt von 660 g Phenylamyl-benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot C_6H_5$ mit 520 g Phosphorpentachlorid¹⁾ ergab nach der Behandlung mit Wasser 600 g eines Gemenges von $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$ und $C_6H_5 \cdot CN$, welches dem Stickstoffgehalt nach 180 g Benzonitril enthalten mußte. Es wurde mit 90 g (ber. 80 g) Alkohol versetzt, 70 g (ber. 63 g) Chlorwasserstoff eingeleitet und das Ganze 2 Tage stehen gelassen. Bei der Destillation des ätherlöslichen Teils gingen bloß 37 g bei 105—120° (12 mm) über und erwiesen sich als Gemisch von Phenyl-amylchlorid und Benzonitril. Der Rest destillierte unter Zurücklassung eines Rückstandes von ca. 35 g unter allmählicher Temperatursteigerung bei 120—135° über und erwies sich als reines ϵ -Phenyl-amylchlorid. Die Ausbeute betrug 325 g oder 73% der Theorie, d. h. fast so viel, wie früher²⁾ beim Verseifen des Benzonitrils mit Salzsäure im Rohr.

2. Das Produkt der Destillation von 108 g Dibenzoyl-heptamethyldiamin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ ³⁾ mit 280 g (2 Mol) PBr_5 —

¹⁾ Die Destillation wird zweckmäßig bei einer so großen Menge Phenylamylbenzamid nicht ganz unter gewöhnlichen Druck, wie früher (B. 43, 2850 [1910]) angegeben, ausgeführt, sondern man destilliert unter gewöhnlichem Druck das Phosphoroxychlorid und einen Teil des Benzonitrils, bis die Temperatur auf 140° gestiegen ist, ab und treibt den Rest im Vakuum über.

²⁾ B. 43, 2850 [1910]. ³⁾ B. 38, 2346 [1905].

86 g eines Gemisches von $C_6H_5.CN$ und $Br.(CH_2)_7.Br$ — wurde mit überschüssigem Alkohol (30 g) und Salzsäure (23 g) behandelt und 5 Tage stehen gelassen. Bei der Verarbeitung wurde ein Öl erhalten, von dem unter 9 mm Druck unterhalb von 100° überhaupt nichts, bis 120° 1 Tropfen überging; der Rest destillierte als völlig reines Dibromheptan bei $123-127^\circ$ über in einer Ausbeute (55 g = 65%), die der früher¹⁾ beim Verseifen des Nitrils mit rauchender Bromwasserstoffsäure erzielten völlig entspricht.

3. Ein aus Benzoylpiperidin und PCl_5 erhaltenes Gemisch von $C_6H_5.CN$ und $Cl.(CH_2)_5.Cl$ (158 g) welches 30% Benzonitril enthielt, wurde mit der genau berechneten Menge Alkohol und Salzsäure 2 Tage stehen gelassen. Das ätherlösliche Produkt (122 g) enthielt 1.89% N = 14% $C_6H_5.CN$. Als eine zweite, gleiche Probe mit etwas mehr als der berechneten Menge Alkohol und Salzsäure 5 Tage gestanden hatte, betrug die Menge nur noch 110 g und der Stickstoffgehalt war auf 0.3% gesunken, was einer zu vernachlässigenden Menge Benzonitril entspricht.

2. Nonylbromid aus Octyljodid.

Man kann vom Octyljodid zum Chlorid oder Bromid der Nonylreihe bequem übergehen, wenn man das Jodid mit Cyankalium kondensiert, das Nitril reduziert und auf das entstandene Nonylamin die Imidhalogenspaltung anwendet.

Das Nitril der Pelargonsäure, $C_8H_{17}.CN$, welches Eichler²⁾ im Jahre 1879 durch Erhitzen von Octyljodid mit Cyankalium auf 180° gewonnen hat, bildet sich in fast quantitativer Ausbeute durch mehrstündiges Kochen der Komponenten in wäßrig-alkoholischer Lösung und wird durch Natrium und Alkohol mit einer Ausbeute von 60—70%, je nach dem Grad der Trockenheit des Alkohols zum Nonylamin reduziert. Dieses ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, siedet nach dem Trocknen über Natrium völlig konstant bei 201° und zieht an der Luft sehr schnell Wasser und Kohlensäure an.

0.1272 g Sbst.: 0.3534 g CO_2 , 0.1685 g H_2O . — 0.1426 g Sbst.: 12.5 ccm N (14° , 760 mm).

$C_9H_{21}N$. Ber. C 75.52, H 14.68, N 9.8.
Gef. » 75.77, » 14.82, » 10.1.

Es ist zweifellos identisch mit der Base, die Hofmann³⁾ aus dem Amid der Caprinsäure nach seinem Abbaufahren erhalten hat, von der er aber nur so viel gewinnen konnte, daß sie zur genauen Bestimmung des Siedepunkts nicht ausreichte. Verschieden von ihr scheint dagegen das von Pelouze und Cahours isolirte, bei $190-192^\circ$ siedende Nonylamin zu sein, das diese beiden Forscher in ihrer großen Arbeit über das Petroleum erhielten⁴⁾, als sie das durch Chlo-

¹⁾ B. 39, 2021 [1906].

²⁾ B. 12, 1888 [1879].

³⁾ B. 15 773 [1882].

⁴⁾ J. 1863, 529.

rierung des Petroleum-Nonans gewonnene Nonylchlorid mit Ammoniak behandelten, ein Resultat, welches verständlich erscheint, da im Petroleum kein einheitliches Nonan enthalten ist.

Das Chlorhydrat des Nonylamins krystallisiert gut und ist nicht hygroskopisch; das Platinsalz fällt als voluminöser, hellgelber Niederschlag aus, ist auch in heißem Wasser kaum löslich, schwärzt sich bei 205° und ist bei 207° ganz zersetzt.

0.2306 g Sbst.: 0.0647 g Pt.

$C_{18}H_{44}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 28.01. Gef. Pt 28.05.

Das Pikrat bildet schöne, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 111°.

0.1159 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 756 mm).

$C_9H_{21}N.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.38.

Die Benzoylverbindung $C_9H_{19}.NH.CO.C_6H_5$ ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 49°.

0.1264 g Sbst.: 0.3587 g CO_2 , 0.1154 g H_2O .

$C_{16}H_{25}NO$. Ber. C 77.73, H 10.12.

Gef. » 77.41, » 10.45.

Wenn man Benzoyl-nonylamin (welches in genügender Reinheit vorliegt, wenn das Reduktionsprodukt des Pelargonsäurenitrils angesäuert, mit Wasserdampf von Alkohol befreit und dann direkt benzyliert wird) mit Bromphosphor zusammenschmilzt und im Vakuum destilliert, so geht bis gegen 120° fast alles als farblose Flüssigkeit über, während kaum 10% des Kolbeninhalts zurückbleiben.

Das mit kaltem Wasser behandelte und dann 6 Tage der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure unterworfen Destillat liefert beim Fraktionieren unterhalb von 90° (9 mm) einen nur aus wenigen Tropfen bestehenden Vorlauf; bei 91° destilliert völlig konstant das gesamte Nonylbromid, $C_9H_{19}Br$, über, während im Kolben ein kleiner, beim Abkühlen fest werdender Rückstand bleibt, der sich als Nonylbenzamid erweist; sein Auftreten ist natürlich dadurch zu erklären, daß ein ganz kleiner Bruchteil des Imidbromids, $C_6H_5.C(Br):N.C_9H_{19}$, der Spaltung entgeht, unzersetzt überdestilliert und dann durch Wasser verseift wird.

Das Nonylbromid, dessen Ausbeute 70% beträgt (19 g aus 35 g Nonylbenzamid), stellt eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit dar.

0.2582 g Sbst.: 0.2350 g AgBr.

$C_9H_{19}Br$. Ber. Br 38.64. Gef. Br 38.73.

Daß es die normale Nonylkette enthält, ließ sich leicht mit Hilfe der Grignardschen Reaktion zeigen: die mit Magnesium und dann mit Kohlensäure in der üblichen Weise behandelte ätherische Lösung

lieferte nämlich einerseits eine in Alkali lösliche Säure, andererseits einen in Alkali unlöslichen Kohlenwasserstoff.

Der letztere, dessen Menge nahezu 50 % betrug und dessen Entstehung der bekannten synthetischen Wirkung des Magnesiums zuzuschreiben ist, siedete der Hauptsache nach bei 305—307°, schmolz bei 30° und zeigte auch genau die Zusammensetzung des Octadekans, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{CH}_3$.

0.1277 g Subst.: 0.3976 g CO_2 , 0.1731 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$. Ber. C 85.06, H 14.96.

Gef. » 84.92, » 15.16.

Die Säure ihrerseits erwies sich identisch mit der erwarteten Caprinsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Sie destillierte vollständig bei 266—268° (korr.) über, erstarrte beim Abkühlen, schmolz dann bei 31° und ergab bei der Analyse:

0.1428 g Subst.: 0.3649 g CO_2 , 0.1511 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 69.77, H 11.63.

Gef. » 69.69, » 11.84.

Ihre Menge entsprach auch nahezu 50 % der Theorie, so daß das aus Nonylamin gewonnene Nonylbromid als völlig einheitlicher Körper angesehen werden kann.

3. Pentadecylchlorid aus Palmitinsäure.

Palmitinsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, läßt sich über ihr leicht darzustellendes Amid in Pentadecylamin, $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{NH}_2$, verwandeln, wenn man das Hofmannsche Abbauverfahren in der von E. Jeffreys¹⁾ ausgearbeiteten Weise modifiziert.

Wird Benzoyl-pentadecylamin vom Schmp. 78° mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und die Masse im Vakuum destilliert, so geht bis auf einen kleinen Rest alles als wenig gefärbte Flüssigkeit über, wobei die Temperatur zum Schluß bis auf 230° steigt. Setzt man Wasser zu, so erstarrt fast alles zu einer nur wenig nach Benzimidchlorid riechenden festen Masse, die sich als die Ausgangs-Benzoylverbindung erweist. Man ersieht daraus, daß die Fähigkeit, fast unzersetzt im Vakuum zu destillieren, die den niederen Gliedern der Benzimidchlorid-Reihe zukommt, auch noch in den ganz hochmolekularen erhalten bleibt, während die Imidbromide bedeutend labiler gebaut sind und schon in den Anfangsgliedern beim Destillieren im Vakuum fast vollständig zerfallen²⁾.

¹⁾ B. 30, 900 [1897].

²⁾ Vergl. B. 39, 2018 [1906] und das vorhin beschriebene Verhalten des Nonylbenzamid gegen PBr_5 .

Destilliert man das Amid mit Phosphorpentachlorid bei gewöhnlichem Druck, so steigt die Temperatur bis über 300° , es geht aber alles bis zum Schluß ohne besondere Zersetzungserscheinungen über; der Rückstand im Kolben ist nicht viel bedeutender, als wenn man im Vakuum arbeitet (er beträgt etwa 15 % der Gesamtmasse), und im Destillat ist kein Imidchlorid mehr enthalten. Nach der Zerstörung des Phosphoroxychlorids und Benzonnitrils erhält man das erwartete Pentadecylchlorid, $C_{15}H_{31}Cl$, als ein Öl, das unter 10 mm bei $168-171^{\circ}$ ohne merkliche Zersetzung übergeht, das aber trotz dieses hohen Siedepunktes, wie ein besonderer Versuch ergab, durch Destillation allein von Benzonnitril nicht vollständig befreit werden kann.

0.2479 g Sbst.: 0.1373 g AgCl.

$C_{15}H_{31}Cl$ Ber. Cl 14.4. Gef. Cl 13.6.

Das Chlorid, das in einer Ausbeute von 58 % entsteht, ist ziemlich geruchlos und erstarrt in Eis nicht, im Gegensatz zu dem bereits bekannten aus Pentadecylalkohol erhaltenen¹⁾ Bromid. Daß der Verbindung die normale Struktur zukommt, konnte leicht durch Behandlung mit Anilin gezeigt werden. Erwärmt man es auf dem Wasserbade längere Zeit mit überschüssigem Anilin und setzt dann verdünnte Salzsäure zu, so setzt sich, während überschüssiges Anilin in Lösung geht, ein Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther den Schmp. 97° des kürzlich²⁾ von Le Sueur beschriebenen, aus α -Anilinopalmitinsäure gewonnenen salzsauren Pentadecylanilins, $C_{15}H_{31}.NH.C_6H_5.HCl$, zeigte. Das daraus in Freiheit gesetzte Pentadecyl-anilin schmolz bei 36° und ergab bei der Analyse:

0.1784 g Sbst.: 6.6 ccm N (17° , 752 mm).

$C_{21}H_{37}N$. Ber. N 4.23. Gef. N 4.21.

4. Heptadecylchlorid aus Cetyljodid.

Das Heptadecylamin, $C_{17}H_{35}.NH_2$, welches bisher aus dem Amid der Stearinsäure, $C_{17}H_{35}.CO_2H$, dargestellt worden ist³⁾, läßt sich sehr glatt aus dem käuflichen Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$, gewinnen.

Die Kondensation des Cetyljodids mit Cyankalium, die bei den bisherigen Versuchen⁴⁾ merkwürdigerweise Schwierigkeiten bereitet und kein reines Nitril der Margarinsäure geliefert hat, läßt sich, wie wir fanden, in der üblichen Weise (6-stündiges Kochen mit 2 Mol. Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung) völlig glatt durchführen.

¹⁾ Panics, M. 15, 12.

²⁾ Soc. 97, 2433 [1910].

³⁾ Jeffreys, Am. 22, 31.

⁴⁾ Köhler, J. 1856, 579; Becker, A. 102, 213 [1857].

Das nach dem Abtreiben des Alkohols mit Äther aufgenommene Öl destilliert nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat bis auf einen geringen Rückstand, der sich als Margarinsäureamid erwies, völlig konstant unter 10 mm bei 208° und erstarrt sehr leicht zu einer farblosen, geruchlosen, weichen Krystallmasse, die bei 29° schmilzt. Die Ausbeute beträgt 93 % der Theorie.

0.1661 g Sbst.: 0.4954 g CO₂, 0.1983 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 6.2 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₇H₃₃N. Ber. C 81.10, H 13.15, N 5.58.
Gef. » 81.34, » 13.35, » 5.58.

Wird das Cetylcyamid mit Natrium und Alkohol reduziert und der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, so erstarrt das zurückbleibende Öl beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse, die außer dem Heptadecylamin noch kleine Mengen Margarinsäureamid und margarinsaures Natrium enthält. Man gießt die Flüssigkeit durch eine dünne Schicht Asbest oder Glaswolle, bringt den noch feuchten Niederschlag in einen Kolben und schüttelt mit Äther mehrere Male aus. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestillieren des Äthers nicht ganz reines Amin, aus dem das für die Heptadecylchlorid-Darstellung nötige Benzamid direkt dargestellt werden kann; man erhält es nach Schotten-Baumann als feste Masse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol oder verdünntem Alkohol bei 81° (statt 91°) schmilzt, aber nur so wenig Verunreinigungen enthält, daß sie sich zur Behandlung mit Chlorphosphor vollkommen eignet. Will man das Heptadecylamin ganz rein isolieren, so löst man den oben erwähnten Ätherrückstand in Ligroin, setzt, ohne auf die Trübung Rücksicht zu nehmen, festes Kali zu, filtriert nach dem Trocknen, destilliert das Ligroin ab und fraktioniert den Rückstand: er geht bei 322—324° (unkorr.) über und erstarrt zu einer bei 48° schmelzenden Krystallmasse. Die Ausbeute beträgt ca. 60 % der Theorie.

Im Vakuum ist die Spaltung des Heptadecylbenzamids mit Chlorphosphor ebensowenig vollständig, wie die der Pentadecylverbindung. Bei gewöhnlichem Druck dagegen erhält man (bis 340°) ein nur wenig gefärbtes Destillat, aus welchem nach der Entfernung des Phosphoroxchlorids und Benzonnitrils das Heptadecylchlorid, C₁₇H₃₅Cl, in einer Ausbeute von etwas über 50 % als ein unter 10 mm bei 192—195° destillierendes Öl zurückbleibt. Die Verbindung erstarrt leicht zu einer bei 24° schmelzenden schneeweißen Krystallmasse und ist ziemlich geruchlos.

0.1441 g Sbst.: 0.3950 g CO₂, 0.1678 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 0.0708 g AgCl.

C₁₇H₃₅Cl. Ber. C 74.32, H 12.75, Cl 12.93.
Gef. » 74.76, » 13.03, » 12.97.

Daß in ihr die unveränderte normale Heptadecylkette enthalten ist, halten wir in Anbetracht der Verhältnisse beim Pentadecylchlorid für ganz sicher; gelegentlich einer synthetischen Untersuchung, die wir mit diesem leicht in reiner Form zugänglichen hochmolekularen Chlorid demnächst beginnen wollen, werden wir auf dem einen oder anderen Wege auch einen strikten Beweis seiner Konstitution erbringen.

5. 1.12-Dichlor-dodekan aus 1.10-Dijod-decan.

Der Aufbau des 1.12-Dodekamethylendiamins, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{NH}_2$, aus 1.10-Dijod-decan, $\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{J}$, über das Dinitril, $\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CN}$, hinweg, ist von dem einen von uns vor nicht langer Zeit¹⁾ mitgeteilt worden.

Die Reindarstellung des benzylierten Diamins ist wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol (1 l löst bei Zimmertemperatur etwas über ein halbes Gramm) besonders einfach: man reduziert das Dinitril mit Alkohol und Natrium, treibt nach dem Ansäuern den Alkohol ab, äthert die etwas trübe Flüssigkeit aus, macht alkalisch, benzyliert nach Schotten-Baumann, löst die Benzoylverbindung in siedendem Alkohol und saugt nach dem Erkalten ab. Sie erweist sich dann als völlig rein (Schmp. 152°).

Die Destillation mit Phosphorpentachlorid muß — im Gegensatz zu den niederen Dibenzoylverbindungen²⁾ und zu den Benzoylderivaten der Monoamine — im Vakuum vorgenommen werden, da unter gewöhnlichem Druck sekundäre Zersetzungen sich bemerkbar machen. Das unter 10 mm bei 180° übergehende Gemenge von Phosphoroxychlorid und den Spaltungsprodukten des Bisimidchlorids, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, läßt sich nach der Zerstörung des Oxychlorids durch Wasser schon durch fraktionierte Destillation bequem in seine Bestandteile zerlegen: unter 10 mm destilliert bei 75—80° die Hauptmenge des Benzonitrils über, dann beginnt die Temperatur schnell zu steigen, indem nur wenige Tropfen Benzonitril übergehen und bei 170—172° folgt als Hauptfraktion das Dichlorid. Im Kolben hinterbleibt dann ein ganz kleiner Rückstand, der auch bis 200° nicht übergeht, beim Erkalten schnell erstarrt und aus Äther-Ligroin, worin er sich in der Kälte schwer löst, in prachtvollen Krystallblättern erhalten werden kann. Die Verbindung erweist sich als das 12-Chlor-dodekyl-benzamid, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

0.1613 g Sbst.: 0.0722 g Cl. — 0.1199 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 743 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{NOCl}$. Ber. Cl 10.97, N 4.32.

Gef. > 11.07, > 4.35.

¹⁾ B. 42, 4541 [1909]. ²⁾ B. 38, 2340 [1905].

Sie verdankt ihre Entstehung natürlich — genau so wie ihre früher beschriebenen niederen Homologen¹⁾ — der einseitigen Spaltung des Bisimidchlorids.

Es ist bemerkenswert, daß ihr Schmelzpunkt — 66° — kaum verschieden ist von dem der Heptylverbindung $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (63°), und mit dem der gechlorten Amylverbindung $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zusammenfällt. Die Darstellung einer größeren Menge dieses nach mehr als einer Richtung interessanten Körpers, erscheint bei der äußerst geringen Ausbeute (1 g aus 45 g Dibenzoyl-dodekamethyldiamin) zunächst leider nicht im Bereich der Möglichkeit zu liegen.

Das bei 170—172° überdestillierende Dichlor-dodekan erstarrt beim Erkalten sehr schnell und vollständig zu einer schneeweißen Krystallmasse und schmilzt dann bei 29°. Die Ausbeute beträgt 60%, ist also nicht schlechter wie beim Übergang von Hexa- und Heptamethyldiamin in die zugehörigen Dichloride.

0.1322 g Sbst.: 0.2941 g CO_2 , 0.1233 g H_2O . — 0.2421 g Sbst.: 0.2871 g Ag Cl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$. Ber. C 60.3, H 10.05, N 29.71.

Gef. » 60.5, » 10.40, » 29.34.

Daß es die normale Dodekamethylenkette enthält, folgt daraus, daß es sich mit überschüssigem Phenolnatrium beim Kochen in Alkohol zu derselben bei 86° schmelzenden Diphenoxyverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ umsetzt, die der eine von uns vor einiger Zeit aus dem Phenoxyhexyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{J}$, und Natrium gewinnen konnte²⁾.

Die glatte Bildung von Dichlordodekan aus dem Dodekamethyldiamin ist deshalb von Wert, weil die Verseifung des relativ unschwer zugänglichen Diphenoxydodekans mit Halogenwasserstoffsäuren so ungemün schwer durchführbar ist. Daß das Diphenoxytetradekan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, dessen Synthese aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{J}$ sich zweifellos wird glatt durchführen lassen, Halogenwasserstoffsäuren gegenüber mindestens denselben Widerstand entgegensetzen wird, daran ist in Anbetracht der früher²⁾ entwickelten Gesetzmäßigkeit nicht zu zweifeln; für ebensowenig zweifelhaft halten wir es aber, daß die nächsten Homologen des Dodekamethyldiamins der Imidhalogenspaltung zugänglich sein werden, so daß in dieser Methode der eigentlich gangbare Weg vorliegen dürfte, um weiter synthetisch in das Gebiet der höheren Fettverbindungen vorzudringen, die an beiden Enden ihrer langgestreckten Kette substituiert sind.

¹⁾ l. c.

²⁾ B. 42, 4552 [1909].