

Die weitere Bearbeitung dieser hydrierten Alkaloide, sowie der katalytischen Reduktion der Xanthin-Basen ist von uns in Angriff genommen, und wir behalten uns daher ausführlichere Mitteilungen auf diesem Gebiete vor.

375. J. v. Braun:

Synthesen in der fettaromatischen Reihe. II.

(Mitbearbeitet von H. Deutsch und O. Kruber.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1911.)

Vor einem Jahr¹⁾ konnte ich zeigen, daß man vom Phenylpropylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot Cl$, aus, für welches ich eine neue Darstellungsmethode aus Tetrahydrochinolin ausgearbeitet hatte, unter Zuhilfenahme des Imidchlorid-Spaltungsverfahrens zu Verbindungen der normalen Phenylbutan-Reihe aufrücken kann, daß aus letzteren auf analogem Wege Verbindungen der Phenylpentan-Reihe erreicht werden können, und daß man diese noch bequemer durch Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf ein Gemenge von Benzol, C_6H_6 , und ϵ -Chloramyl-benzamid, $Cl \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, fassen kann.

Beim weiteren Ausbau dieser synthetischen Versuche in dem noch so wenig erforschten Gebiet fettaromatischer Substanzen galt es zunächst festzustellen, ob die von mir angewandte Methode des Aufbaues einer Reihe von Verbindungen aus der nächst niederen homologen Reihe die zweckmäßigste ist, oder durch eine noch ergiebigere und bequemere ersetzt werden kann, um dann mit Hilfe der so gewonnenen Erfahrungen die Versuche von der Phenylpentan-Reihe aus weiter nach oben fortzusetzen.

Es stehen uns, wenn wir einen Alkohol $X \cdot OH$ oder ein ihm entsprechendes Halogenderivat $X \cdot Cl$ zur Verfügung haben, heutzutage im wesentlichen drei Methoden zu Gebote, die einen Aufbau der Homologen $X \cdot CH_2 \cdot OH$ resp. $X \cdot CH_2 \cdot Cl$ gestatten, und die alle drei neueren Datums sind:

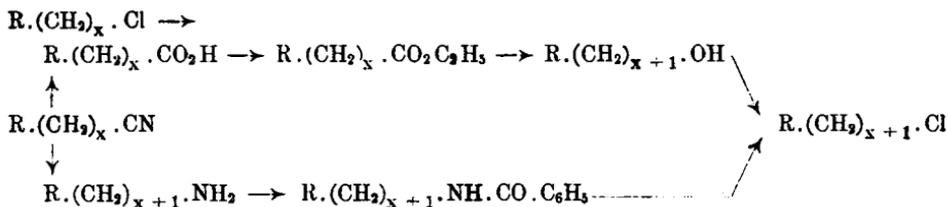
1. Die Kondensation mit Cyankalium, Verseifung des Nitrils $X \cdot CN$ zur Säure $X \cdot CO_2H$, Esterifikation zum Ester $X \cdot CO_2C_2H_5$, und Reduktion des Esters zum Alkohol $X \cdot CH_2 \cdot OH$ — nach Bouveault.

¹⁾ B. 43, 2837 [1910].

2. Die Umsetzung mit Magnesium zu $X.Mg.Cl$ und Überführung in den Alkohol $X.CH_2.OH$ durch Behandlung mit Trioxymethylen — nach Grignard.

3. Die Reduktion des Nitrils $X.CN$ zur Base $X.CH_2.NH_2$ und Umsetzung ihrer Benzoylverbindung mit Chlorphosphor zum Chlorid $X.CH_2.Cl$ — nach der von mir vielfach in den letzten Jahren angewandten Methode.

Bei der Anwendung dieser Reaktionen auf die Halogenwasserstoffester des Phenylpropylalkohols zeigte sich, daß sie alle ohne besondere Mühe zum Ziele führen und daß die Grignardsche Methode, die auch die kürzeste ist, die relativ besten Ausbeuten an Phenylbutylalkohol liefert. Die Sachlage ändert sich aber, sobald man zu den höheren Reihen übergeht: Die synthetische Wirkung des Magnesiums nimmt dann zu, die Ausbeute am gesuchten Alkohol wird geringer, und es bleibt nur die Wahl zwischen der Bouveaultschen und der Chlorphosphor-Methode, die, wie sich herausstellte, beide mit annähernd derselben Ausbeute zum Ziele führen, von denen aber die Chlorphosphor-Methode, wie aus beifolgendem Schema ersichtlich ist:



sich als kürzer erweist und namentlich dann den Vorzug verdient, wenn größere Mengen verarbeitet werden; denn die Reduktion eines Esters ist nur mit nicht allzu großen Quantitäten in einer Operation durchführbar, während die Chlorphosphor-Destillation mit beliebigen Mengen bewerkstelligt werden kann.

Mit Hilfe der beiden Methoden hat sich, ohne daß ihr Verlauf an Ergiebigkeit nachgelassen hätte, der Aufbau bis zur Phenylheptan-Reihe glatt durchführen lassen, und ich zweifle nicht, daß man mit ihnen noch ein gut Stück weiter in dem Gebiet fettaromatischer Verbindungen wird aufrücken können. Wir haben indessen von einer Ausdehnung der Versuche nach dieser Richtung einstweilen Abstand genommen, da sie im Augenblick kein wesentlich neues Moment bieten, und weil der synthetische Aufbau von im Benzolkern substituierten Verbindungen uns fürs erste nach verschiedenen Richtungen hin interessanter erscheint. Nur einen Versuch glaubten wir im Zusammenhang mit der vorliegenden Untersuchungsreihe nicht un-

ausgeführt lassen zu müssen, die Feststellung, ob sich wohl auch Benzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, nach dem oben geschilderten Schema in Phenyläthylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot Cl$, bequem umwandeln läßt; das ist, wie wir fanden, der Fall, und wenn auch die Nitril-Reduktion hier weniger glatt wie in den höheren Reihen verläuft, so halten wir doch den so geschaffenen Zugang zu den Verbindungen der Phenyläthyl-Reihe für weit bequemer, als die anderen bisher bekannten.

Unter den in dieser Mitteilung beschriebenen fettaromatischen Verbindungen bieten ein gewisses Interesse und zwar in physiologischer Hinsicht die Alkohole und ihre Acetate: es zeigte sich nämlich erstens, was die Intensität des Geruches betrifft, daß diese Intensität mit zunehmender Entfernung des Hydroxyls vom Benzolkern immer mehr abnimmt, so daß auf den Phenylbutylalkohol, der fast so stark wie der Phenyläthyl- und Phenylpropylalkohol riecht, der etwas schwächer riechende Phenylamylalkohol, dann der schwach riechende Phenylhexylalkohol und endlich der ganz schwach riechende Phenylheptylalkohol folgt, und daß dieselbe Reihenfolge auch die Acetate aufweisen; und zweitens zeigte sich, was die Qualität des Geruchs betrifft, daß der Phenylbutyl- und der Phenylhexylalkohol wenig angenehm riechen, der Phenylamyl- und der Phenylheptylalkohol hingegen einen ungemein schönen (leider schwach haftenden) Geruch besitzen: ersterer nach Citronen, letzterer nach Rosen. Daß mit zunehmendem Molekulargewicht der Geruch schwächer werden kann (ohne daß eine entsprechende Verminderung der Flüchtigkeit zu beobachten wäre), ist an vereinzelten Beispielen bereits mehrere Male konstatiert worden; doch stand unseres Wissens noch nie eine so ausgedehnte Reihe von homologen Verbindungen, wie dies bei unseren Alkoholen der Fall ist, zur Verfügung. Ganz neuartig scheint uns die Oszillation der Qualität des Geruches zu sein, die ja natürlich auch nur bei einer genügend langen Reihe von Homologen klar wahrzunehmen ist. Wir hoffen, diese Beobachtungen durch weitere Synthesen in der fettaromatischen Reihe noch in eingehender Weise fortsetzen zu können, und werden demnächst über die bei den Aldehyden und Acetalen gesammelten Erfahrungen berichten.

I. Phenyl-äthylchlorid aus Benzylcyanid.

β -Chloräthylbenzol wird bekanntlich beim Chlorieren von Äthylbenzol nicht als einheitliches Produkt gebildet¹⁾, und die Darstellung des Bromids nach Grignard²⁾ über das Äthylbromid, das Brom-

¹⁾ E. Fischer und W. Schmitz, B. **39**, 2208 [1906].

²⁾ C. r. **138**, 1048 [1904].

phenetol, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, und den Phenyläther des Phenyläthylalkohols, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, hinweg stellt einen langwierigen und namentlich in der ersten Phase mit schlechten Ausbeuten verlaufenden Weg dar, wie erst kürzlich¹⁾ die Versuche von A. Wohl und E. Berthold gezeigt haben. Auf der anderen Seite verfügen wir auch über keine bequemen Gewinnungsmethoden für den Phenyläthylalkohol, den zuletzt noch Wohl und Berthold aus Phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$, und salpetriger Säure darzustellen versucht haben: sie erhielten hierbei, wie vorauszusehen war, ein Gemenge von Umsetzungsprodukten, aus dem der normale Alkohol nur in einer Ausbeute von 38 % und dazu noch in Grenzen von 5° siedend durch fraktionierte Destillation herausgearbeitet werden konnte.

Das aus Benzylcyanid durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehende Phenyläthylamin bildet auch bei unserem Verfahren das Ausgangsmaterial, nur ist die Isolierung der freien Base überflüssig: man neutralisiert nach der Reduktion die alkoholische Flüssigkeit mit Salz- oder Schwefelsäure, treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab, macht alkalisch und benzoiliert nach Schotten-Baumann. Die feste Benzoylverbindung wird abgesaugt und braucht lediglich auf Ton getrocknet zu werden; sie enthält zwar kleine Mengen Benzamid, diese stören aber bei der nachfolgenden Destillation mit Chlorphosphor nicht im geringsten. Die Darstellung selbst größerer Mengen des Benzoylphenyläthylamins ist somit ungemein einfach, nur sind wie einleitend bemerkt, die Ausbeuten bei der Reduktion des Benzylcyanids geringer, als in den höheren Reihen: sie übersteigen, übereinstimmend mit den Angaben von Wohl und Berthold, niemals 50 %, so sorgfältig auch der Alkohol getrocknet sein mag. Nach dem Zusammenschmelzen mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid wird erst bei gewöhnlichem Druck das Phosphoroxychlorid abdestilliert, dann evakuiert man und setzt die Destillation im Vakuum fort, wobei um 100° herum das meiste übergeht; zum Schluß steigt die Temperatur bis über 150°, und man unterbricht die Destillation, sobald im Kühlrohr feste Teilchen erscheinen. Im Destillat zerstört man durch kaltes Wasser das Phosphoroxychlorid, dann nach dem kürzlich angegebenen Verfahren mit Hilfe von Alkohol und Chlorwasserstoff²⁾ das Benzotrinitril und erhält so eine Flüssigkeit, die unter 18 mm, einen nur geringen Rückstand hinterlassend, fast vollständig bei 94—96° überdestilliert und ganz reines β -Chloräthylbenzol darstellt. Die Ausbeute beträgt 65—70 % auf das Phenyläthylbenzamid berechnet, also über 30 % in Bezug auf das Benzylcyanid.

¹⁾ B. 43, 2175 [1910].

²⁾ B. 44, 1464 [1911].

II. Phenylbutan-Reihe.

Phenylpropylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Cl$, läßt sich, wie seinerzeit angegeben wurde, mit einer Ausbeute von rund 50 % über das Nitril, $C_6H_5.(CH_2)_3.CN$ und Amin, $C_6H_5.(CH_2)_4.NH_2$, in Phenylbutylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_4.Cl$, umwandeln. Mit etwas größerer Ausbeute gelingt aus dem Nitril nach der Bouveaultschen Methode die Synthese des Alkohols $C_6H_5.(CH_2)_4.OH$, und noch besser gelingt dessen Darstellung nach Grignard, wobei aber das Phenylpropylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$, zum Ausgangspunkt dienen muß.

γ -Phenyl-buttersäureäthylester, $C_6H_5.(CH_2)_3.CO_2.C_2H_5$.

Wird γ -Phenylbuttersäure, die analysenrein in einer Ausbeute von 80 % aus ihrem Nitril durch Verseifung mit Alkali in alkoholischer Lösung gewonnen wird, in der dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in die Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade eine bis zwei Stunden lang ein lebhafter Strom trocknen Chlorwasserstoffs eingeleitet, so erhält man auf Zusatz von Wasser den Ester als ein Öl, das nach dem Waschen und Trocknen über Chlorcalcium fast ohne Vor- und Nachlauf bei 130–131° (10 mm) übergeht. Die Ausbeute beträgt 95 %.

0.1614 g Sbst.: 0.4451 g CO_2 , 0.1253 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 75.00, H 8.33.

Gef. > 75.21, > 8.63.

δ -Phenyl-butylalkohol, $C_6H_5.(CH_2)_4.OH$.

Zur Reduktion des Esters mit Natrium und Alkohol wurde nach der Vorschrift von Bouveault verfahren. Mehr wie 30 g Ester, die man, in der zehnfachen Menge heißen Alkohols gelöst, auf 35 g metallisches Natrium fließen läßt, lassen sich in einer Operation nicht verarbeiten, da sonst die Ausbeute an dem Reduktionsprodukt geringer wird. Man destilliert nach stattgefundener Auflösung des Natriums den Äthylalkohol zum größeren Teil ab, setzt zum Rückstand Wasser, nimmt den abgeschiedenen Phenylbutylalkohol in Äther auf, trocknet und fraktioniert. Er destilliert völlig konstant bei 140° (14 mm), ist ganz farblos, in Wasser unlöslich und zeichnet sich durch einen starken, aber wenig angenehmen Geruch aus.

0.2030 g Sbst.: 0.5967 g CO_2 , 0.1755 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. > 80.16, > 9.60.

Die Ausbeute beträgt 70 %; aus der alkalisch-wäßrigen Flüssigkeit können beträchtliche Mengen γ -Phenylbuttersäure zurückgewonnen werden.

Das Phenylurethan des Phenylbutylalkohols bildet sich sehr leicht und kann durch Lösen in Äther und Fällen mit Ligroin rein gewonnen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 51—52°.

0.1506 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 745.5 mm).

$C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.36.

Um den Phenylbutylalkohol nach der Grignardschen Methode zu gewinnen, setzt man γ -Phenyl-propylbromid mit Magnesium um, fügt trocknes und feingepulvertes Trioxymethylen zu und kocht auf dem Wasserbade 24 Stunden. Beim Verarbeiten der durch Säurezusatz zersetzten Reaktionsmasse erhält man einen niedrig (60—70° unter 10 mm) siedenden Vorlauf, der im wesentlichen aus Propylbenzol besteht, eine Hauptfraktion, die den Phenyl-butylalkohol enthält und deren Menge bei mehreren Versuchen 54—59 % betrug, und einen hochsiedenden Rückstand, der allem Anscheine nach im wesentlichen aus *symm.* 1.6-Diphenyl-hexan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot C_6H_5$, besteht, einstweilen aber nicht untersucht wurde.

δ -Phenyl-butylbromid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot Br$.

Das δ -Phenylbutylbromid, das noch nicht dargestellt worden war und dessen wir bedurften, um die Grignardsche Reaktion beim Übergang von der Phenylbutan- zur Phenylpentan-Reihe zu verfolgen, bildet sich leicht aus dem Alkohol und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100°. Es ist farblos und siedet unter 12 mm bei 131—133°.

0.1976 g Sbst.: 0.1764 g AgBr.

$C_{10}H_{13}Br$. Ber. Br 37.56. Gef. Br 37.98.

III. Phenyl-pentan-Reihe.

Der

s-Phenyl-amyalkohol, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot OH$,

läßt sich aus Phenylbutylbromid, Magnesium und Trioxymethylen ganz ähnlich dem Phenylbutylalkohol erhalten, die Ausbeute sinkt hier aber bereits unter 50 %, während die Menge der höhersiedenden Nebenprodukte der Reaktion zunimmt, so daß in den noch höheren Reihen von einer Anwendung der Grignardschen Reaktion ganz Abstand genommen wurde. — Für die Gewinnung des Phenylamyalkohols kommt die Reaktion, die nur des theoretischen Interesses wegen untersucht wurde, übrigens nicht in Betracht, da man in dem ϵ -Phenyl-amychlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$, ein gegenüber den Verbindungen der Phenylbutan-Reihe viel leichter zugängliches Ausgangsmaterial dafür besitzt. Das Chlorid läßt sich nämlich in bekannter Weise in das Acetat des Alkohols umwandeln, aus dem weiter der Alkohol selbst leicht isoliert werden kann.

Das ϵ -Phenyl-amylacetat, $C_6H_5.(CH_2)_5.O.COCH_3$, bildet sich, wenn man Phenylamylchlorid mehrere Stunden am Rückflußkühler mit gleichen Gewichtsmengen Kaliumacetat und Eisessig zum lebhaften Sieden erhitzt, und wird durch Wasser als ein angenehm riechendes Öl abgeschieden, das ohne Rückstand unter 12 mm bei 155° siedet.

0.1531 g Sbst.: 0.4232 g CO_2 , 0.1225 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.73, H 8.81.

Gef. » 75.39, » 8.95.

Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Wird die Verbindung mehrere Stunden mit überschüssigem Alkali in alkoholischer Lösung gekocht, so erhält man nach dem Abdestillieren des Äthylalkohols und Zusatz von Wasser den ϵ -Phenyl-amylalkohol in theoretischer Ausbeute als farbloses, unter 20 mm bei 155° siedendes Öl.

0.1680 g Sbst.: 0.4969 g CO_2 , 0.1505 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.49, H 9.83.

Gef. » 80.20, » 9.96.

Mit Phenylisocyanat verbindet sich der Alkohol lebhaft zu einem Urethan, welches aber nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Wie bereits bemerkt, riecht der Phenylamylalkohol nach Citronen. Der Geruch ist äußerst angenehm, haftet aber weniger wie der des wertvollen Phenyläthylalkohols.

IV. Phenyl-hexan-Reihe.

Den Ausgangspunkt für die Synthese von Verbindungen der Phenylhexan-Reihe bildete das

ϵ -Phenyl-capronsäurenitril, $C_6H_5.(CH_2)_5.CN$,

welches aus Phenylamyljodid durch mehrstündiges Kochen mit der doppelt berechneten Menge Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung bereitet werden kann. Beim Fraktionieren des Rohprodukts erhält man einen geringen Vorlauf, dann bei $160-170^\circ$ (12 mm) eine aus fast reinem Nitril bestehende Hauptfraktion (ca. 90 % der Theorie) und einen geringen Rückstand. Das analysenreine Nitril siedet unter 13 mm bei $160-164^\circ$, und stellt eine farblose, auch beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit dar.

0.2352 g Sbst.: 0.7155 g CO_2 , 0.1804 g H_2O .

$C_{12}H_{15}N$. Ber. C 83.24, H 8.74.

Gef. » 82.97, » 8.58.

ϵ -Phenyl-capronsäure, $C_6H_5.(CH_2)_5.CO_2H$.

Die in der üblichen Weise mit alkoholischem Kali ausgeführte Verseifung des Nitrils führt zu einer Säure, die durch Mineralsäuren

in öliger Form niedergeschlagen wird, bei starker Abkühlung fest wird, bei Zimmertemperatur wieder schmilzt und, wenigstens in nicht allzu großen Mengen, eine Destillation im Vakuum ohne merkliche Zersetzungserscheinungen verträgt. Sie geht unter 17 mm im wesentlichen zwischen 180° und 190° über, ist wasserhell und ziemlich geruchlos, während die wenigen Tropfen Vorlauf ein klein wenig nach Fettsäuren riechen.

0.1494 g Sbst.: 0.4106 g CO₂, 0.1126 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 75.00, H 8.40.

Gef. » 74.96, » 8.43.

Vielleicht ist mit dieser Säure die ölige Substanz identisch, die vor mehreren Jahren¹⁾ v. d. Heide durch Reduktion der Styryltrimethylencarbonsäure, C₆H₅.CH:CH.CH₂.CH.CO₂H, gewonnen hat, für die er aber keinen Siedepunkt angibt.

Das Silbersalz der Phenylcapronsäure fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der in möglichst wenig Ammoniak hergestellten Lösung der Säure als weißer, käsiger Niederschlag und ist recht lichtbeständig.

0.1073 g Sbst.: 0.1888 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.1446 g Sbst.: 0.0520 g Ag.

C₁₂H₁₅O₂Ag. Ber. C 48.16, H 5.05, Ag 36.09.

Gef. » 47.99, » 5.32, » 35.88.

ε-Phenyl-capronsäure-äthylester, C₆H₅.(CH₂)₅.CO₂C₂H₅, wird genau in derselben Weise wie der Phenylbuttersäureester als farbloses Öl gewonnen, das nach einem sehr geringen Vorlauf unter 13 mm zwischen 161° und 163° überdestilliert, und in größerer Verdünnung ganz angenehm, aber nicht besonders charakteristisch riecht.

0.2377 g Sbst.: 0.6612 g CO₂, 0.1963 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₂. Ber. C 76.36, H 9.09.

Gef. » 75.96, » 9.25.

Was die Ausbeuten betrifft, so lassen sich aus dem Rohnitril (Sdp. 160—175°, 12 mm) ca. 80 % Säure, und aus der Rohsäure etwas über 90 % Ester gewinnen.

6-Phenyl-hexylamin, C₆H₅.(CH₂)₆.NH₂.

Die Reduktion des Phenylcapronsäurenitrils verläuft, wenn man Alkohol und die dreifach berechnete Menge Natrium anwendet, mit außerordentlich guter Ausbeute. Nach dem Ansäuern, Abtreiben des Alkohols und Alkalischemachen erhält man das phenylierte Hexylamin als ein Öl, das nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen unter 15 mm fast ohne Vorlauf der Hauptmenge nach bei 144—146°

¹⁾ B. 37, 2101 [1904].

und ganz zum Schluß innerhalb weiterer vier Grade übergeht. Die Ausbeute beträgt über 75 %.

0.0996 g Sbst.: 0.2968 g CO₂, 0.0861 g H₂O. — 0.2486 g Sbst.: 17.7 cem N (18°, 748 mm).

C₁₂H₁₉N. Ber. C 81.36, H 10.73, N 7.91.

Gef. » 81.13, » 11.09, » 8.22.

Das Amin ist wasserhell, in Wasser unlöslich, riecht schwach basisch und zieht an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure an.

Das Pikrat löst sich leicht in Wasser, Alkohol und selbst schwach alkoholhaltigem Äther und schmilzt bei 99—100°.

0.1656 g Sbst.: 0.3245 g CO₂, 0.0709 g H₂O.

C₁₃H₁₉N, C₆H₃N₃O₇. Ber. C 53.20, H 5.46.

Gef. » 53.44, » 5.83.

Das Platinsalz auf der anderen Seite ist sowohl in Wasser, wie in Alkohol fast ganz unlöslich. Es schwärzt sich bei 200° und schmilzt zwischen 216° und 220° unter Zersetzung.

0.1239 g Sbst.: 0.0312 g Pt.

Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.38.

Das Goldsalz endlich löst sich auch kaum in Wasser und schmilzt bei 71—72°.

0.0649 g Sbst.: 0.0312 g Au.

Ber. Au 38.14. Gef. Au 37.91.

Das quaternäre Jodmethylat, C₆H₅·(CH₂)₆·N(CH₂)₃J, ist leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser und läßt sich daraus gut umkristallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°.

0.2938 g Sbst.: 0.1984 g AgJ.

C₁₅H₂₆NJ. Ber. J 36.59. Gef. J 36.50.

Die Benzoylverbindung, C₆H₅·(CH₂)₆·NH·CO·C₆H₅, erhält man beim Benzoylieren in alkalisch-wässriger Lösung als ein zähes Öl, das nur ganz langsam erstarrt; die auf Ton gut abgepreßte Verbindung schmilzt bei 59—61°.

0.1278 g Sbst.: 0.3801 g CO₂, 0.1003 g H₂O.

C₁₉H₂₇NO. Ber. C 81.14, H 8.25.

Gef. » 81.11, » 8.78.

6-Phenyl-hexylchlorid, C₆H₅·(CH₂)₆·Cl.

Wird Benzoylphenylhexylamin, das nur mit Alkali und Säure gewaschen und dann getrocknet zu werden braucht, mit PCl₅ zusammengeschmolzen, die resultierende gelbe, flüssige Masse erst bei gew. Druck durch Destillation vom Phosphoroxychlorid befreit und dann im Vakuum weiter destilliert, so geht alles bis auf einen geringen Rückstand unter allmählicher Temperatursteigerung bei 90—230° (15 mm) als gelbe Flüssigkeit über. Das Destillat wird wie beim

Phenyläthylchlorid vom Phosphoroxychlorid und Benzotrinitril befreit; das dann zurückbleibende Phenylhexylchlorid geht nach wenigen Tropfen Vorlauf fast der ganzen Menge nach bei 142–146° über; erst zum Schluß steigt die Temperatur ein wenig, und es bleibt ein kleiner Rückstand, der fest wird, sich als Phenyl-hexyl-benzamid erweist und dessen Vorhandensein natürlich darauf zurückzuführen ist, daß bei der Chlorphosphor-Destillation ein kleiner Teil des Imidchlorids übergeht, ohne der Spaltung



zu unterliegen.

Das Phenyl-hexylchlorid stellt eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch, der jedoch merklich schwächer ist wie der des Phenylamylchlorids.

0.1728 g Sbst.: 0.1248 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}$. Ber. Cl 18.04. Gef. Cl 17.86.

Die Ausbeute beträgt 70 % auf das Phenylhexylamin bezogen, also 49 % in Bezug auf das als Ausgangsmaterial dienende Phenylamylchlorid.

6-Phenyl-hexyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{J}$,

kann aus dem Chlorid in der üblichen Weise mit Jodnatrium dargestellt werden, siedet bei 168–173° (15 mm); ist frisch bereitet farblos und zeichnet sich durch fast völlige Geruchlosigkeit aus.

0.1658 g Sbst.: 0.1377 g AgJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{J}$. Ber. J 44.09. Gef. J 43.90.

6-Phenyl-hexylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{OH}$,

läßt sich aus dem Phenylcapronsäureäthylester genau so wie der Phenylbutylalkohol aus dem Phenylbuttersäureester darstellen. Das Reduktionsprodukt geht beim Fraktionieren fast vollständig zwischen 160° und 161° (13 mm) über und erweist sich als analyserein.

0.1657 g Sbst.: 0.4896 g CO_2 , 0.1532 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 80.9, H 10.20.

Gef. » 80.6, » 10.34.

Der Geruch des neuen Alkohols ist merklich schwächer, wie der des Phenylamylalkohols, und nicht besonders angenehm. Die Ausbeute beträgt 73 % auf den Ausgangsester bezogen, also etwas über 50 % in Bezug auf das Phenylamylcyanid.

Das Acetat des Phenylhexylalkohols bildet sich wie das niedere Homologe aus Phenylhexylchlorid, Kaliumacetat und Eisessig, siedet unter 13 mm bei 166–168° und zeigt nur einen ganz schwachen Geruch.

0.1691 g Sbst.: 0.4752 g CO₂, 0.1315 g H₂O.

C₆H₅·(CH₂)₆·O·COCH₃. Ber. C 76.36 H 9.16.

Gef. > 76.62, > 8.70.

Wird Phenylhexylalkohol mit konzentrierter Salzsäure im Druckrohr bei 120° behandelt, so geht er in dasselbe Phenyl-hexylchlorid über, das aus Phenylhexylamin bereitet werden kann; das ist wichtig, weil es zeigt, daß auch hier die Chlorphosphor-Destillation ohne jede Veränderung der Kohlenstoffkette verläuft und dem Chlorid in der Tat die ihm oben zugeschriebene Konstitution zukommt. Ganz ähnlich läßt sich der Alkohol durch Erwärmen auf 125° mit rauchender Bromwasserstoffsäure (4-fache Menge) in das

6-Phenyl-hexylbromid, C₆H₅·(CH₂)₆·Br,

überführen, das unter 17 mm sehr konstant bei 160—161° siedet und noch schwächer wie das Chlorid riecht.

0.1546 g Sbst.: 0.1200 g AgBr.

C₁₂H₁₇Br. Ber. Br 33.18. Gef. Br 33.02.

V. Phenyl-heptan-Reihe.

Die Synthesen in der Phenyl-heptan-Reihe wurden genau so, wie in der Phenyl-hexan-Reihe ausgeführt; sie boten keine größeren Schwierigkeiten, und ihre einzelnen Etappen verliefen mit nicht schlechteren, z. T. sogar etwas besseren Ausbeuten, als bei den niederen Homologen.

6-Phenyl-önanthylsäurenitril, C₆H₅·(CH₂)₆·CN,

welches zum Ausgangspunkt diente, wurde in der üblichen Weise aus Phenylhexyljodid und Cyankalium dargestellt. Beim Fraktionieren des Rohprodukts erhält man unter 15 mm bei 165—173° einen kleinen, aus nur wenig verunreinigtem Nitril bestehenden Vorlauf, bei 173—178° eine aus ganz reinem Produkt bestehende Hauptfraktion, und einen über 180° siedenden Rückstand, der außer dem Nitril noch Amid enthält. Zur Entfernung des letzteren — das aber weder bei der Verarbeitung auf die Phenyl-önanthylsäure, noch auf das Phenylheptylamin erforderlich ist — löst man in Äther, fällt das Amid mit Lignoïn und fraktioniert das Filtrat. Die Gesamtausbeute an reinem Nitril beträgt dann über 95 % der Theorie. Das Phenyl-önanthylsäurenitril stellt eine farblose, in Verdünnung intensiv riechende Verbindung von stark anhaftendem Geruch dar.

0.1578 g Sbst.: 0.4814 g CO₂, 0.1329 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 745 mm).

C₁₃H₁₇N. Ber. C 83.42, H 9.16, N 7.49.

Gef. > 83.21, > 9.42, > 7.68.

6-Phenyl-önanthylsäure, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$.

Die dem Nitril entsprechende Säure erhält man beim Verseifen mit alkoholischem Kali, wie in der niederen Reihe als ein Öl; es läßt sich gleichfalls — wenigstens in nicht allzu großen Mengen — ohne merkliche Zersetzung destillieren, und zwar geht das meiste unter 17 mm zwischen 205° und 210° über. Die Säure ist in reinem Zustande ziemlich geruchlos.

0.2002 g Sbst.: 0.5544 g CO_2 , 0.1644 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.73, H 8.81.

Gef. » 75.52, » 9.02.

Das Silbersalz fällt wie das Silbersalz der Phenylcapronsäure als weißer, käsiger Niederschlag aus, ist aber im Gegensatz zu diesem sehr lichtempfindlich.

0.1758 g Sbst.: 0.0602 g Ag.

$C_{13}H_{17}O_2Ag$. Ber. Ag 34.48. Gef. Ag 34.24.

Das Amid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot NH_2$, wird, nachdem es durch Waschen mit Ligroin von anhaftendem Nitril befreit worden ist (vergl. oben), durch Lösen in wenig Äther und Zusatz von Petroläther in schneeweißen Blättchen vom Schmp. 89° gewonnen.

0.2166 g Sbst.: 12.5 ccm N (20.5° , 763 mm).

$C_{13}H_{19}NO$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.75.

Der Äthylester endlich, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2C_2H_5$, kann ganz wie die niederen Homologen mit Leichtigkeit als Öl dargestellt werden, das fast seiner Gesamtmenge nach unter 16 mm zwischen 175° und 177° überdestilliert.

0.1769 g Sbst.: 0.4981 g CO_2 , 0.1515 g H_2O .

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. C 76.92, H 9.47.

Gef. » 76.80, » 9.58.

Der Ester riecht (in Verdünnung) unangenehmer, wie der Phenylcapronsäureester. Was seine Ausbeute betrifft, so läßt sich das Nitril mit 80% Ausbeute in den Ester der Phenylönanthylsäure verwandeln.

7-Phenyl-heptylalkohol, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot OH$.

Unter genau denselben Bedingungen wie seine niederen Homologen liefert der Ester bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol ein Produkt, das unter 15 mm fast in der gesamten Menge bei $170-172^\circ$ übergeht, und nur einen kleinen Nachlauf innerhalb der nächsten drei Grade liefert. Die Verbindung stellt den analysenreinen Phenyl-heptylalkohol dar,

0.2016 g Sbst.: 0.6004 g CO_2 , 0.1847 g H_2O ,

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.50,

Gef. » 81.22, » 10.27,

und entsteht in einer Menge, die 66.5 % des Esters, d. h. 53 % des Phenyl-önanthylsäurenitrils oder rund 50 % des Phenylhexylchlorids, $C_6H_5.(CH_2)_6.Cl$ entspricht. Vom Phenyl-hexylalkohol unterscheidet sich der Körper durch seinen noch viel schwächeren Geruch, der aber ungemein angenehm ist und in charakteristischer Weise an Rosen erinnert.

Das Phenyl-heptylacetat, $C_6H_5.(CH_2)_7.O.CO.CH_3$, kann leicht gewonnen werden, wenn man den Alkohol mit Salzsäure in das weiter unten beschriebene Phenylheptylchlorid verwandelt und auf dieses Kaliumacetat und Eisessig einwirken läßt. Die neue Verbindung siedet völlig konstant bei 188—190° unter 24 mm und besitzt einen nur ganz schwachen, an Weinreben erinnernden Geruch.

0.1798 g Sbst.: 0.5057 g CO_2 , 0.1546 g H_2O .
 $C_{13}H_{22}O_2$. Ber. C 76.92, H 9.47.
 Gef. • 76.71, • 9.62.

7-Phenyl-heptylamin, $C_6H_5.(CH_2)_7.NH_2$.

Mit nur wenig schlechterer Ausbeute wie das Phenylcapronsäurenitril läßt sich das Phenyl-önanthylsäurenitril reduzieren. Das ganz wie dort isolierte basische Reduktionsprodukt geht beim Fraktionieren, abgesehen von wenigen Tropfen Vorlauf, unter 16 mm zwischen 159° und 160° ohne Rückstand über, besitzt deutlichen, nicht sehr unangenehmen, basischen Geruch, ist in Wasser fast unlöslich und zieht an der Luft stark Kohlensäure an. Die Ausbeute beträgt 72 %.

0.1595 g Sbst.: 0.5083 g CO_2 , 0.1665 g H_2O . — 0.1769 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{13}H_{21}N$. Ber. C 81.67, H 11.08, N 7.34.
 Gef. • 81.78, • 10.99, • 7.61.

Das Pikrat ist in Alkohol spielend leicht löslich; in Wasser und Äther löst es sich schwieriger wie das niedere Homologe. Schmp. 120—122°.

0.1869 g Sbst.: 22.2 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{12}H_{21}N, C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 13.34. Gef. N 13.61.

Das in Wasser kaum, in Alkohol sehr wenig lösliche Platinsalz schwärzt sich von 200° ab und schmilzt bei 210—213° unter Zersetzung.

0.1456 g Sbst.: 0.0358 g Pt.

Ber. Pt 24.61. Gef. Pt 24.55.

Das Goldsalz fällt zuerst als Öl aus, verwandelt sich aber bald in hellgelbe Krystallblättchen vom Schmp. 103°. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol spielend leicht löslich.

0.1058 g Sbst.: 0.0394 g Au.

Ber. Au 37.14. Gef. Au 37.24.

Das quaternäre Jodmethylat, $C_6H_5.(CH_2)_7.N(CH_3)_3J$, besitzt dieselben Löslichkeitseigenschaften wie das niedere Homologe. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 164°.

0.3131 g Sbst.: 0.2026 g AgJ.

$C_{16}H_{20}NJ$. Ber. J 35.13. Gef. J 34.98.

Die Benzoylverbindung konnte nur als dickes Öl gewonnen werden, welches noch weniger Tendenz zum Krystallisieren zeigte, wie das langsam festwerdende Benzoyl-phenylhexylamin.

7-Phenyl-heptylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_7.Cl$.

Zur Chlorphosphor-Destillation kann selbstverständlich die rohe Benzoylverbindung des Phenylheptylamins benutzt werden, nachdem sie bloß in ätherischer Lösung gut getrocknet worden ist. Die Destillation verläuft unter denselben Erscheinungen wie beim Phenylhexylbenzamid, und das Destillat wird in derselben Weise erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Salzsäure verarbeitet. Das resultierende Phenylheptylchlorid liefert beim Fraktionieren erst einen ganz geringfügigen Vorlauf, dann folgt bei $159-164^\circ$ (17 mm) die analysenreine Hauptfraktion, und es hinterbleibt schließlich ein ganz kleiner Rückstand, der wie in der Phenylhexyl-Reihe das Ausgangsamid darstellt.

Das Phenyl-heptylchlorid stellt eine ganz farblose Flüssigkeit von schwachem, nicht besonders charakteristischem Geruch dar.

0.1745 g Sbst.: 0.4727 g CO_2 , 0.1473 g H_2O . — 0.1656 g Sbst.: 0.1111 g AgCl.

$C_{13}H_{19}Cl$. Ber. C 74.11, H 9.10, Cl 16.84.

Gef. > 73.87, > 9.48, > 16.58.

Die Ausbeute ist eine unerwartet gute, denn sie beträgt über 77% auf Phenylheptylamin berechnet, also mehr, als bei der Chlorphosphor-Destillation der niederen fettaromatischen Basen und auch der reinen aliphatischen Amine bis jetzt beobachtet worden ist. Mit Jodnatrium gekocht, geht das Phenylheptylchlorid leicht in das

Phenyl-heptyljodid, $C_6H_5.(CH_2)_7.J$

über, welches nach einem geringen, noch chlorhaltigen Vorlauf unter 17 mm der Hauptsache nach bei $179-184^\circ$ ganz farblos und ohne Zersetzung übergeht.

0.1803 g Sbst.: 0.1396 g AgJ.

$C_{13}H_{19}J$. Ber. J 42.04. Gef. J 41 85.

Mit Trimethylamin vereinigt sich das Jodid ziemlich schnell zu einer quartären Verbindung, die sich mit der durch erschöpfende Methylierung des Phenylheptylamins erhaltenen identisch erweist (Schmp. 164°). Das ist wichtig, weil es zeigt, daß auch in der Phenylheptan-Reihe die Chlorphosphor-Destillation den Phenylheptyl-Komplex ebenso intakt läßt, wie dies stets bis jetzt bei dieser Reaktion beobachtet worden ist.

Das dritte Halogenderivat der Phenylheptan-Reihe, das

Phenyl-heptylbromid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot Br$,

kann man leicht aus dem Phenylheptylalkohol durch zweistündiges Erwärmen auf 125° mit der vierfachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten. Es destilliert ohne Zersetzung unter 15 mm bei $170-175^\circ$ und riecht ebenso schwach wie das Chlorid.

0.1700 g Sbst.: 0.1243 g AgBr.

$C_{13}H_{19}Br$. Ber. Br 31.36. Gef. Br 31.11.

376. Anton Kailan: Über das spezifische Gewicht des absoluten Äthylalkohols bei 25° .

(Eingegangen am 4. Oktober 1911.)

Durch eine Reihe von Jahren habe ich eine große Anzahl von Bestimmungen der Veresterungsgeschwindigkeit organischer Säuren in wasserarmem und wasserreicherem Alkohol ausgeführt¹⁾, wobei der Wassergehalt des wasserarmen Alkohols nach dem spezifischen Gewichte bei 25° berechnet wurde mit Benutzung der von Mendelejeff²⁾ für diese Temperatur angegebenen Werte. Den Alkohol stellte ich mir, wie dies Mendelejeff getan hatte, durch Trocknen über Kalk her. Nun fand aber L. W. Winkler³⁾ für seinen absoluten Alkohol, den er durch Trocknen mit Calcium erhalten hatte, bei 25° ein etwas niedrigeres spezifisches Gewicht als der zuletzt genannte Forscher, nämlich 0.78509 statt 0.78522. Dadurch ist, wie ich bereits vor ca. 2 Jahren ausführte⁴⁾, eine Unsicherheit in der Wassergehaltsangabe für meine Versuche von etwa 0.04 % oder 0.018 Molen pro Liter bedingt.

Um nun zwischen den beiden Zahlen entscheiden und eventuell eine entsprechende Korrektur an meinen Formeln anbringen zu können, habe ich mir aus genau nach der Winklerschen Vorschrift gereinigtem, ca. 99.8-proz. Alkohol durch zweimalige Destillation über Calciumspänen absoluten hergestellt. Von letzterem wurde unter Be-

¹⁾ B. 39, 1054 [1906]; Wiener Sitzungsberichte, math.-naturw. Kl., Abt. IIb, 115, 341, 799 [1906]; 116, 55, 459, 471, 573, 605, 829, 869, 975, 1048, 1069, 1093 [1907]; 117, 513, 775 [1908]; A. 351, 186 [1906].

²⁾ Pogg. Ann. 138, 239 [1869].

³⁾ B. 38, 3612 [1905].

⁴⁾ Z. El. Ch. 15, 106 [1909]. Vergl. auch dort die Gründe, weshalb ich früher an den Zahlen von Mendelejeff, entgegen der Angabe von Winkler, festhalten zu dürfen glaubte.