

Schiffsche Basen. 1. Mit Anilin. Gelbe Nadeln. Schmp. 157°.

0.1096 g Sbst.: 4.8 ccm N (14°, 721 mm).

$C_{17}H_{12}ONCl$ . Ber. N 4.90. Gef. N 4.87.

2. Mit *o*-Toluidin. Orangegelbe, krystallinische Substanz. Schmp. 183°.

0.1264 g Sbst.: 5.5 ccm N (14°, 718 mm).

3. Mit *p*-Toluidin. Orangegelbe, krystallinische Substanz. Schmp. 164°.

0.1074 g Sbst.: 4.65 ccm N (16.5°, 716 mm).

$C_{18}H_{14}ONCl$ . Ber. N 4.74. Gef. N 4.74, 4.79.

4. Mit  $\alpha$ -Naphthylamin. Rotgelbe Blättchen. Schmp. 188°.

0.1279 g Sbst.: 4.9 ccm N (15.5°, 713 mm).

$C_{21}H_{14}ONCl$ . Ber. N 4.23. Gef. N 4.20.

Natriumsalz des Chlor-1-naphthol-2-aldehydes.

Aus Lösung von 2 g Aldehyd in einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Natriumhydroxyd. Gelbe Blättchen.

0.2160 g Sbst.: 0.0613 g Natriumsulfat.

$C_{11}H_6O_2ClNa$ . Ber. Na 10.09. Gef. Na 9.19.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld sind wir für die gütige Überlassung von Material sehr zu Dank verpflichtet.

München 1911, Chem. Lab. von Dr. H. Weil.

#### 403. J. v. Braun und H. Deutsch: Über das primäre 4-Hexenjodid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1911.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> hat der eine von uns gemeinsam mit W. Sobiecki gezeigt, daß  $\alpha$ -Pipecolin sich mit Hilfe von Bromphosphor in ein leicht trennbares Gemenge von 1.5-Dibromhexan,  $Br.(CH_2)_4.CHBr.CH_3$ , und 1.4.5-Tribromhexan,  $Br.(CH_2)_3.CHBr.CHBr.CH_3$ , überführen läßt, und — was besonders wichtig war —, daß das Tribromid beim Behandeln mit Magnesium in ätherischer Lösung zu 50 % in die Magnesiumverbindung des primären Hexenbromids,  $CH_2.CH:CH.(CH_2)_3.MgBr$ , verwandelt wird; da mit dieser dann die verschiedenen weiteren Grignardschen Umsetzungen vorgenommen werden können, so bildet das Tribromhexan das Ausgangsmaterial für eine Reihe von Synthesen, mit deren Hilfe der ungesättigte Hexenrest als Baustein eingefügt werden kann.

<sup>1)</sup> B. 44, 1039 [1911].

Mit Rücksicht auf die sehr geringe Anzahl ungesättigter Halogenverbindungen mit etwas weiter stehender Doppelbindung, über die wir bisher verfügen, haben wir uns bemüht, einerseits das Tribromhexan etwas leichter zugänglich zu machen, und andererseits vom Magnesiumhexenbromid aus zum entsprechenden Hexenjodid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{J}$ , zu gelangen — beides mit recht gutem Erfolg. — Wir stellten vor allem fest, daß die Gegenwart geringer Mengen Piperidin und der isomeren Pipecoline im  $\alpha$ -Pipecolin der Isolierung des 1.4.5-Tribromhexans nicht hindernd im Wege steht: denn es entstehen aus diesen Basen ausschließlich Dibromide, die beim Fraktionieren beim 1.5-Dibromhexan verbleiben und in das höher siedende, nur aus der  $\alpha$ -methylierten, cyclischen Base entstehende Tribromderivat nicht hineingelangen. Zweitens stellten wir fest, daß die Verseifung des bei der Pipecolin-Aufspaltung mit entstehenden Benzonitrils, die wir bei früheren Versuchen durch Erhitzen im Rohr vorgenommen hatten, auch in offenen Gefäßen eine so weitgehende ist, daß ein von Benzonitril ganz freies Tribromhexan gewonnen werden kann. Seine Darstellung gestaltet sich daher folgendermaßen:

Man geht aus vom käuflichen Erknernschen  $\alpha$ -Picolin und scheidet daraus durch fraktionierte Destillation den zwischen  $127^\circ$  und  $137^\circ$  siedenden Anteil aus. Man reduziert, ohne das  $\alpha$ -Picolin weiter zu reinigen, mit Natrium und Alkohol, säuert an, treibt den Alkohol ab, macht wieder alkalisch und benzoyliert. Die Benzoylverbindung wird in Äther aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers ohne weitere Reinigung in der früher angegebenen Weise mit Bromphosphor destilliert. Das Destillat gießt man in so viel Eiswasser, daß aus dem Phosphoroxym-bromid eine ca. 50-prozentige Bromwasserstoffsäure entsteht und kocht auf dem Sandbad 8 Stunden lang, wobei man zweckmäßig von Zeit zu Zeit einige cem Alkohol zusetzt. Das von der gebildeten Benzoesäure durch Alkali befreite bromhaltige Öl lieferte im Vakuum um  $100^\circ$  eine aus Dibromhexan und kleinen Mengen der anderen Dibromide bestehende Fraktion, bis  $140^\circ$  folgt ein kleiner, schon tribromidhaltiger Nachlauf, und von  $140$ — $155^\circ$  destilliert das Tribromhexan in so reiner Form über, daß es direkt für die weitere Verarbeitung Verwendung finden kann. Die Ausbeute beträgt fast 30 g aus 100 g rohem Benzoylpipecolin.

Wird das Tribromid in der früher beschriebenen Weise in ätherischer Lösung mit Magnesium umgesetzt und feingepulvertes Jod in die Lösung eingetragen, so wird es energisch unter völliger Entfärbung und schwacher Erwärmung der Flüssigkeit verschluckt. Man fährt mit dem Zusatz fort, bis die zuerst ganz hell gefärbte Flüssigkeit eine deutliche braune Farbe angenommen hat, setzt verdünnte Säure zu, schüttelt die ätherische Schicht mit Thiosulfat aus, trocknet über Chlorcalcium und fraktioniert. Unter 33 mm erhält man zunächst eine von  $65$ — $110^\circ$  (Hauptmenge  $80$ — $85^\circ$ ) siedende, schwach braun gefärbte

Fraktion, dann steigt die Temperatur schneller, und der Rest destilliert unter andauernder Temperatursteigerung — zum Schluß unter Zersetzung — bis über 160°. Die in diesem Rest enthaltenen Jodverbindungen verdanken ihre Entstehung einer Addition von Jod an Doppelbindungen in der Grignard'schen Lösung und lassen die Herausarbeitung bestimmter Verbindungen nicht zu, weshalb man sich mit dem Abdestillieren der niederen Fraktion begnügen kann. Das darin enthaltene Hexenjodid, das seine Entstehung der Umsetzung:

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{MgBr} + 2\text{J} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{J} + \text{JMgBr}$$

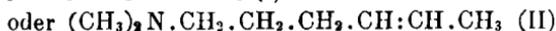
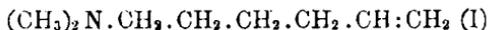
verdankt, destilliert bei nochmaligem Fraktionieren fast der ganzen Menge nach, nur einen kleinen dunklen Rückstand hinterlassend unter 33 mm bei 70—75° und erweist sich als rein.

0.2029 g Sbst.: 0.2277 g AgJ.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}$ . Ber. J 60.46. Gef. J 60.67.

Es stellt eine nur ganz schwach gefärbte Flüssigkeit von schwachem Geruch dar. Die Ausbeute aus 50 g Tribromhexan beträgt 9—10 g, während 16 g sich theoretisch berechnen unter Berücksichtigung des Umstandes, daß rund 50% des Tribromids durch das Magnesium in  $\text{BrMg} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$  übergeführt werden, während der Rest in bekannter Weise nur des Halogens beraubt wird. Bei der Wohlfeilheit des Ausgangsmaterials und der Möglichkeit, die sämtlichen Operationen in offenen Gefäßen mit größeren Mengen vorzunehmen, wird das Hexenjodid immerhin auch in größerer Quantität ohne besonders große Mühe zu beschaffen sein.

Wir haben das neue ungesättigte Jodid, dessen Konstitution sich aus der ganz exakt bewiesenen Konstitution der Brommagnesium-Verbindung ergibt, zunächst benutzt, um im Gebiete des  $\alpha$ -Pipicolins selbst durch einen kleinen Versuch einer noch aufklärungsbedürftigen Frage etwas näher zu treten. Bekanntlich hat Merling<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Aufspaltung des  $\alpha$ -Pipicolins durch erschöpfende Methylierung nach der Seite der Methylkette hin erfolgt, da das entstehende ungesättigte, dimethylierte Amin,  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , von der (synthetisch dargestellten) Base  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  ganz verschieden ist. Es muß, da sein Chlorwasserstoff-Additionsprodukt den Ringschluß zum Pipicolin-Ring erleidet, einer der Formeln



entsprechen, und Merling entschloß sich für I, da das der Base entsprechende trimethylierte Ammoniumhydroxyd beim Zerfall Diallyl,

<sup>1)</sup> A. 264, 310 [1891].

$\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH:CH}_2$ , bildet; er stellte dabei aber auch fest, daß neben Diallyl ein zweiter isomerer Kohlenwasserstoff in etwa gleicher Menge entsteht, und seine Versuche, das Diallyl in diesen Kohlenwasserstoff umzuwandeln, hatten keinen Erfolg. Es mußte daher die Frage offen bleiben, ob nicht doch die Base  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N(CH}_3)_2$  ein Gemenge von I und II darstellt, oder auch nur aus II besteht, und ob nicht im letzteren Fall der aus II resultierende Kohlenwasserstoff partiell zum symmetrischen Diallyl isomerisiert wird. Beides ist nun, wie sich mit Hilfe des Hexenjodids zeigen ließ, nicht der Fall.

Behandelt man es mit alkoholischem Trimethylamium, so findet leicht Vereinigung zum quartären Jodid,  $\text{CH}_2\text{.CH:CH.(CH}_2)_2\text{.N(CH}_3)_3\text{J}$ , statt. Dieses scheidet sich, im Gegensatz zum Jodmethylat der Merlingschen Base  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N(CH}_3)_2$ , beim Verdunsten des Alkohols als Öl ab und wird aus der alkoholischen Lösung auch durch völlig trocknen Äther nicht wie das Merlingsche Produkt in fester Form, sondern als ein nur allmählich erstarrendes Öl abgeschieden.

0.2577 g Sbst.: 0.2238 g AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NJ}$ . Ber. J 47.21. Gef. J 46.95.

Während das Merlingsche Jodmethylat luftbeständige Blättchen darstellt, ist das neue quartäre Jodid ungemein hygroskopisch und zerfließt an der Luft momentan zu einem gelben Öl. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa  $110^\circ$  — die genaue Bestimmung war wegen der großen Zerfließlichkeit nicht durchzuführen —, also rund  $20^\circ$  tiefer als beim Merlingschen Produkt. Man kann also bestimmt sagen, daß eine Base von der Formel II bei der Pipecolin-Aufspaltung nicht entsteht, und daß das Aufspaltungsprodukt einheitlich nach I gebaut sein muß. Die noch offene Frage nach der Entstehung des mit dem Diallyl isomeren Kohlenwasserstoffs hoffen wir bei der Fortsetzung der von dem einen von uns begonnenen Studien über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde<sup>1)</sup> der Lösung näher zu bringen.

<sup>1)</sup> A. 382, 1 [1911].