

## 250. J. v. Braun und E. Danziger: Synthese von Verbindungen der Nono- und Undekamethylen-Reihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Juni 1912.)

Durch die Arbeiten des einen von uns ist in den letzten Jahren gezeigt worden, daß man ohne viel Mühe, zum Teil sogar in sehr einfacher Weise über die lange bekannten Dihalogen-Verbindungen der Äthylen- und der Trimethylen-Reihe hinausgehen kann und zu ihren Homologen  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$  gelangt, die ein zu mannigfaltigen Umsetzungen geeignetes Material darstellen. Nachdem zuerst die Synthese der Verbindungen der Pentamethylen-Reihe geglückt war<sup>1)</sup>, schloß sich hieran bald die Darstellung der Hexa- und Heptamethylen-Körper<sup>2)</sup>, dann der 1.4-Butanverbindungen<sup>3)</sup>, und ihnen folgte schließlich die Synthese der Dihalogenide der Octo-, Dekamethylen- und Dodekamethylen-Reihe<sup>4)</sup>. Die Hauptgrundlage aller dieser Synthesen bildete der bei höherer Temperatur stattfindende Zerfall von Amid- und Imidchloriden, die sich von Mono- und von Diaminen, von primären und sekundären Basen, von solchen mit offener und mit cyclischer Atomgruppierung, mit einfacherem und auch mit komplizierterem Bau des Moleküls ableiten. Die Methode erweist sich als mindestens ebenso einfach wie einige zum gleichen Zweck neuerdings ausgearbeitete Verfahren, die teils auf einer Bouveaultschen Reduktion von Dicarbonsäureestern beruhen<sup>5)</sup>, teils die Grignardsche Reaktion in ihren verschiedenen Formen zu Hilfe nehmen<sup>6)</sup>, und ist ihnen wohl vor allem dort überlegen, wo es sich um eine Darstellung in größerem Maßstab handelt. — Wir haben sie in letzter Zeit benutzt, um die zwei in der langen, bereits bekannten Reihe von Dihalogenverbindungen noch vorhandenen Lücken auszufüllen und die Synthese von Körpern der Nono- und der Undekamethylen-Reihe zu bewerkstelligen: das ist uns in überaus glatter Weise gelungen, so daß die ersten zwölf Glieder der Reihe  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$  von  $x = 1$  bis  $x = 12$  heute vollzählig vorliegen. Damit ist auch die Grundlage für ein von uns seit längerer Zeit ins Auge gefaßtes vergleichendes

1) B. 37, 2915, 3210 [1904]. 2) B. 38, 2340 [1905]; 39, 2018 [1906].

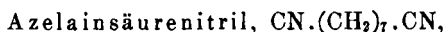
3) B. 39, 4119, 4357 [1906]. 4) B. 42, 4541 [1909]; 44, 1464 [1911].

5) Z. B. die Darstellung von 1.10-Dibromdecan aus  $(\text{CH}_2)_8(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  über  $\text{OH}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$  (Franke und Hankam, M. 31, 177 [1910]).

6) Vergl. Hamonet, Bl. [3] 33, 513 [1905], Synthese von Tetra-, Penta- und Hexamethylenverbindungen und Dionneau, Bl. [4] 7, 327 [1910], Synthese von Hexa-, Hepta- und Octomethylenverbindungen.

Studium der chemischen und namentlich der physikalischen Eigenschaften einer großen Schar von Stoffen gegeben, die eine zusammenhängende homologe Reihe bilden und an ihren beiden Enden in beliebiger Weise variiert werden können.

Den Ausgangspunkt für unsere Synthesen bildete das 1,7-Dibromheptan,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{Br}$ , das aus Piperidin über das 1,5-Dibrompentan,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Br}$ , leicht in größerer Menge gewonnen werden kann<sup>1)</sup>. Wenn man es in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 5—6 Mol. Cyankalium mehrere Stunden kocht, den Alkohol mit Wasserdampf abtreibt, das zurückbleibende Öl in Äther aufnimmt, mit geglühter Pottasche trocknet und fraktioniert, so erhält man das



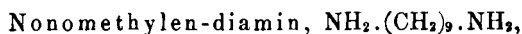
als farblose Flüssigkeit, die in einer Ausbeute von fast 80% völlig konstant unter 11 mm Druck bei 183° überdestilliert.

0.1026 g Sbst.: 0.2701 g  $\text{CO}_2$ , 0.0922 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Ber. C 71.94, H 9.40.

Gef. » 71.80, » 10.06.

Die Verbindung ist bereits im Jahre 1897 von Solonina<sup>2)</sup> durch wiederholte Destillation des Umsetzungsproduktes von Azelainsäureamid mit Chlorphosphor (Sdp. 195—196° unter 19—20 mm Druck) gewonnen worden.



hat gleichfalls schon Solonina durch Reduktion des Nitrils mit Natrium und Alkohol dargestellt und in reinem Zustande isoliert. Bei unseren Versuchen, die die Darstellung von 1,9-Dichlor-nonan aus 1,9-Dibenzamido-nonan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , bezweckten, konnten wir auf die etwas mühsame Reindarstellung des Diamins verzichten: das Azelainsäurenitril wurde nach Ladenburg reduziert, der Alkohol mit Wasserdampf entfernt, die rückständige alkalische Flüssigkeit so weit mit Wasser verdünnt, bis das zuerst abgeschiedene Diamin in Lösung gegangen war, und die Flüssigkeit, nachdem geringe Verunreinigungen durch Ausäthern entfernt worden waren, mit Benzoylchlorid durchgeschüttelt: nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Benzoylverbindung in reiner Form (Schmp. 121°, nach Solonina 118.5°) und in einer 80% betragenden Ausbeute.

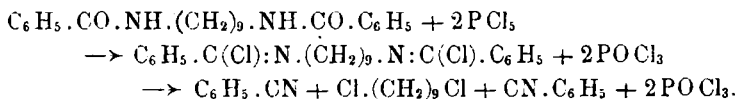
<sup>1)</sup> Vergl. J. v. Braun und W. Sobocki, B. 44, 1468 [1911].

<sup>2)</sup> C. 1897, II, 848.

1.9-Dichlor-nonan,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{Cl}$ .

Wie beim Hexa-, Hepta- und Octomethylendiamin hat Solonina auch beim Nonomethylendiamin versucht, mit Hilfe von Nitrosylchlorid die Aminogruppen durch Chlor zu ersetzen; wie bei den niederen Homologen bekam er aber auch hier ein Gemenge von Umsetzungsprodukten und konnte nur auf Umwegen daraus in schlechter Ausbeute das normale Dichlornonan isolieren, für welches er den Siedepunkt  $258-262^\circ$  unter teilweiser Zersetzung fand<sup>1)</sup>.

Wird Dibenzoyl-nonamethylendiamin mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Destillierkolben schwach erwärmt, bis eine homogene Schmelze entstanden ist, und die Flüssigkeit dann im Vakuum destilliert, so verflüchtigt sich erst Phosphoroxychlorid, dann folgt unter allmählicher Temperatursteigerung bis gegen  $200^\circ$  ein im wesentlichen aus Benzonitril und Dichlor-nonan bestehendes, ziemlich farbloses Destillat:



Man unterbricht die Destillation, wie in allen ähnlichen Fällen, wenn das Übergehende anfängt, sich stark braun zu färben, gießt das Destillat zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids in kaltes Wasser, äthert das Ungelöste aus, trocknet über Chlorcalcium und fraktioniert im Vakuum. Dabei zeigt sich, daß eine glatte Trennung des Benzonitrils und Dichlornonans nicht erzielt werden kann: denn das Ganze verflüchtigt sich unter Hinterlassung eines geringen, beim Erkalten fest werdenden Rückstandes (des weiter unten beschriebenen gechlorten Amids) ziemlich kontinuierlich von  $80-140^\circ$  (10 mm Druck). Sehr bequem läßt sich aber das Chlorid herausarbeiten, wenn man das Gemenge in der kürzlich<sup>2)</sup> beschriebenen Weise mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff behandelt.

Man erhält es als farblose Flüssigkeit, die unter 17 mm Druck bei  $138-139^\circ$  unzersetzt siedet und angenehmen Geruch besitzt. Die Ausbeute beträgt rund 60%.

0.1966 g Sbst.: 0.2832 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 35.99. Gef. Cl 35.64.

9-Chlor-nonylamin,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{NH}_2$ .

Der oben erwähnte, bei der Destillation des Dichlornonans und Benzonitrils zurückbleibende, nicht flüchtige Rückstand erweist sich — wie dies früher in analogen Fällen beobachtet wurde — als das gechlorte Amid,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und verdankt seine Ent-

<sup>1)</sup> C. 1899, 1, 25.

<sup>2)</sup> B. 44, 1464 [1911].

stehung dem einseitigen Zerfall des S. 1972 angeführten Bisimidchlorids in  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und der Verseifung dieses letzteren durch Wasser. Es kann gut aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei  $75^\circ$ .

0.1172 g Sbst.: 0.2937 g  $\text{CO}_2$ , 0.0924 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1943 g Sbst.: 0.0995 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NOCl}$ . Ber. C 68.17, H 8.59, Cl 12.59.  
Gef. » 68.34, » 8.76, » 12.67.

Beim mehrstündigen Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf  $150^\circ$ , Abfiltrieren von der abgespaltenen Benzoesäure und Eindampfen, erhält man das salzsaure Chlor-nonylamin als Sirup, der auch bei längerem Stehen nicht erstarrt. Das zugehörige eigelbe Platinsalz ist auch in heißem Wasser kaum löslich, schwärzt sich bei  $177^\circ$  und zersetzt sich unter Aufschäumen bei  $193\text{--}195^\circ$ .

0.1344 g Sbst.: 0.1412 g  $\text{CO}_2$ , 0.0730 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1054 g Sbst.: 0.0269 g Pt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$ . Ber. C 28.23, H 5.54, Pt 25.49.  
Gef. » 28.65, » 6.03, » 25.52.

Das freie 9-Chlor-nonylamin wird beim Erwärmen mit wäßrigem Alkali, wie die niederen Homologen leicht verändert: leider ist die Ausbeute an dem gechlorten Amid eine so geringe, daß — ebensowenig wie bei dem kürzlich dargestellten 12-Chlor-dodecylamin<sup>1)</sup> — kaum Hoffnung besteht, in absehbarer Zeit so viel von dem gechlorten Produkt zu sammeln, um den interessanten intramolekularen Veränderungsprozeß genau studieren zu können.

#### 1.9-Dimethoxy-nonan, $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{OCH}_3$ .

Durch Behandlung von Dibenzamido-nonan mit Phosphorpentabromid an Stelle von -chlorid wird man zweifellos ebenso leicht zum 1.9-Dibrom-nonan,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{Br}$ , gelangen können, wie dies früher für die niederen Reihen<sup>2)</sup> durchgeführt worden ist; ebenso wird es z. B. ohne weiteres möglich sein, im Dichlornonan die beiden Chloratome erst durch Ätherreste (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ ) und dann durch Jod zu ersetzen. Wir haben eintweilen diesen Austausch nicht durchgeführt, weil wir feststellen konnten, daß man auch nach der Methode von Hamonet-Dionneau<sup>3)</sup> mit Hilfe von Chlormethyläthern recht bequem zu Dialkylderivaten des Nonomethylen-glykols gelangen kann.

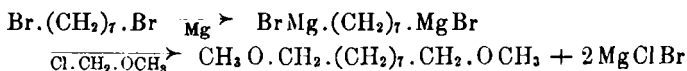
Wird 1.7-Dibrom-pentan mit 2 Atomen Magnesium umgesetzt und zu der noch unverbrauchtes Magnesium enthaltenden ätherischen Lösung tropfenweise unter Kühlung Chlormethyläther,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , zugefügt, so findet lebhaftige Umsetzung unter Abscheidung von Mag-

<sup>1)</sup> B. 44, 1464 [1911].

<sup>2)</sup> B. 39, 2018 [1906].

<sup>3)</sup> l. c.

nesimchlorobromid statt. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, zersetzt mit Eis, trocknet die ätherische halogenfreie Lösung und fraktioniert. Das 1,9-Dimethoxy-nonan, das seine Entstehung der Umsetzung



verdankt, ist nur eines der Reaktionsprodukte, da Dibromheptan und Magnesium, wie wir im vorigen Jahr nachgewiesen haben<sup>1)</sup>, in komplizierter Weise mit einander reagieren; der gesuchte Äther der Nonanreihe ist in der zwischen 108° und 125° (12 mm) siedenden Fraktion enthalten und läßt sich daraus — allerdings nur durch sehr sorgsames Fraktionieren — rein vom Sdp. 114—115° (10 mm) isolieren.

0.1326 g Sbst.: 0.3410 g CO<sub>2</sub>, 0.1508 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.14, H 12.86.

Gef. » 70.13, » 12.64.

Seine Ausbeute beträgt bei sorgfältigem Arbeiten nahe an 50%, so daß dieser Weg zweifellos ein bequemes Eindringen in die Nonomethylen-Reihe gestattet.

Aus den höher siedenden Begleitern des Nonomethylen-glykol-dimethyläthers, die im Sinne der früheren Ermittlungen über die Reaktion zwischen Magnesium und Dibromheptan<sup>2)</sup> aus CH<sub>3</sub>O·(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>·OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O·(CH<sub>2</sub>)<sub>23</sub>·OCH<sub>3</sub> usw. bestehen müssen, haben wir einheitliche Verbindungen nicht isolieren können, da beim Destillieren des Gemenges im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bereits bei 200° Zersetzungserscheinungen auftreten; wir halten es für recht wahrscheinlich, daß sich die Aufgabe durch Anwendung eines besseren Vakuums leicht wird lösen lassen, sind aber im hiesigen Institut leider nicht in der Lage, sie in Angriff zu nehmen.

Beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° geht das Dimethoxy-nonan mit einer Ausbeute von 80% in

1,9-Dibrom-nonan, Br·(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>·Br,

über, das unter 10 mm bei 154—155° als wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Geruch übergeht, während Solonina<sup>3)</sup>, der es in kleiner Menge analog dem Dichlor-nonan erhalten hat, den Sdp. 171—173° bei 20—23 mm angibt.

0.1182 g Sbst.: 0.1546 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 55.89. Gef. Br 55.76.

1,11-Undekamethylen-diamin, NH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>·NH<sub>2</sub>.

In genau derselben Weise wie das Dibromheptan läßt sich auch das Dibromnonan mit Cyankalium zum Nitril der Nonomethylen-

<sup>1)</sup> B. 44, 1908 [1911].

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> l. c.

dicarbonsäure,  $\text{CN} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CN}$ , umsetzen. Dieses destilliert nach einem kleinen Vorlauf unter 12 mm Druck bei 195—198° als wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 85% über.

0.1019 g Sbst.: 0.2762 g  $\text{CO}_2$ , 0.0936 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2$ . Ber. C 74.09, H 10.18.

Gef. » 73.92, » 10.20.

Durch Verseifen mit wäßrig-alkoholischem Kali geht es in die zugehörige Nonomethylen-dicarbonsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , über, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 109° zeigte.

0.1347 g Sbst.: 0.3010 g  $\text{CO}_2$ , 0.1132 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Ber. C 61.07, H 9.33.

Gef. » 60.94, » 9.34.

Die Übereinstimmung des Schmelzpunktes mit dem Schmelzpunkt derjenigen Säure, die Walker und Lumsden<sup>1)</sup> erhielten, als sie das BrH-Additionsprodukt der Undecylensäure vom Schmp. 51° in die Oxyundecansäure verwandelten und diese zur Dicarbonsäure oxydierten, kann als Beweis dafür angesehen werden, daß diese gebromte Säure tatsächlich eine einheitliche Substanz mit endständigem Brom,  $[\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}]$  darstellt, und völlig frei von der isomeren, tiefer schmelzenden  $\beta$ -gebromten Säure,  $[\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}]$  ist. Als unrein muß hingegen eine gleichfalls als Nonomethylen-dicarbonsäure von Shukow und Schestakoff<sup>2)</sup> beschriebene Substanz angesehen werden, welche bei der Oxydation der 1.11-Oxy-stearinsäure erhalten wurde und bei 124° schmolz. Die Reduktion des Nitrils der Nonomethylen-dicarbonsäure mit Natrium und Alkohol führt in der erwarteten Weise zum Undekamethylen-diamin, dessen Chlorhydrat man in einer Ausbeute von 80% fassen kann, wenn man nach dem Neutralisieren mit Salzsäure eindampft und das organische Salz dem Rückstand mit heißem Alkohol entzieht. In letzterem löst es sich sehr leicht, während es von kaltem Alkohol nur wenig aufgenommen wird (1 l löst knapp 40 g), so daß die Verbindung leicht umkrystallisiert werden kann. Sie ist im reinen Zustand schneeweiß und schmilzt bei 254—255°.

0.1119 g Sbst.: 0.2087 g  $\text{CO}_2$ , 0.1106 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1151 g Sbst.: 0.1240 g Ag Cl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 50.93, H 10.89, Cl 27.37.

Gef. » 50.87, » 10.97, » 27.27.

Das Undekamethylen-diamin selbst wird aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats als weiße feste Masse gefällt, die außer-

<sup>1)</sup> Soc. 79, 1194 [1901].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 67, 416 [1903].

ordentlich begierig Wasser und Kohlendioxyd anzieht und bei 58° schmilzt.

Das Platindoppelsalz ist orangegelb, in Wasser sehr schwer löslich, beginnt sich bei 200° zu schwärzen und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 221°.

0.0921 g Sbst.: 0.0302 g Pt.

Ber. Pt 32.72. Gef. Pt 32.79.

Die Benzoylverbindung endlich, die leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann, schmilzt bei 112°.

0.2183 g Sbst.: 13.5 ccm N (16°, 747 mm).

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO.NH)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>. Ber. N 7.11. Gef. N 7.18.

#### 1.11-Dichlor-undecan, Cl.(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>.Cl.

Beim Verschmelzen und Destillieren mit Phosphorpentachlorid verhält sich das Dibenzamido-undecan ganz entsprechend der Verbindung der 9-Reihe.

Das Destillat, welches der Hauptmenge nach auch um 200° herum (8 mm) übergeht, gestattet, wenn man es nach dem Eingießen in Wasser, Aufnehmen mit Äther und Trocknen fraktioniert, eine sehr weitgehende Trennung des Benzonitrils vom Dichlorid. Das erstere geht der Hauptsache nach bei 80—97° (14 mm) über, bis 150° folgt eine kleine dichloridhaltige Zwischenfraktion und bei 150—160° verflüchtigt sich reines Dichlor-undecan, während ein kleiner, fest werdender Rückstand (vergl. das unten beschriebene gechlorte Amid) im Kolben zurückbleibt.

Die Fraktion 150—160° geht bei nochmaligem Destillieren in den engen Grenzen 156—158° (16 mm) über und erweist sich als analysenrein.

0.1431 g Sbst.: 0.3066 g CO<sub>2</sub>, 0.1278 g H<sub>2</sub>O. — 0.1936 g Sbst.: 0.2459 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 58.64, H 9.85, Cl 31.51.

Gef. » 58.43, » 9.92, » 31.42.

Sie stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar und erstarrt auch in Eis nicht (das Dichlorid der Dodecanreihe schmilzt bei 29°). Die Ausbeute beträgt 55 %, einige Prozent können noch aus dem Vorlauf durch Verseifung des Benzonitrils mit Salzsäure oder Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff gewonnen werden.

#### [11-Chlor-undecyl]-benzamid, Cl.(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

welches bei der Destillation des Chlorids als fest werdender Rückstand hinterbleibt, entsteht, wie in der 9-Reihe nur in sehr geringer Menge. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin oder aus verdünntem Alkohol bei 64—66°.

0.1008 g Sbst.: 0.0470 g AgCl.

$C_{18}H_{28}NOCl$ . Ber. Cl 11.47. Gef. Cl 11.54.

Zum reaktionsfähigen

1.11-Dijod-undecan,  $J.(CH_2)_{11}.J$ ,

kann man vom Dichlorid aus durch mehrstündiges Kochen mit 3 Mol. Jodnatrium in alkoholischer Lösung gelangen. Das ist bemerkenswert, weil in den niederen Reihen sich dieser direkte Ersatz des Chlors durch Jod bei den Dichloriden nicht glatt bewerkstelligen läßt, und man gezwungen ist, die Diphenyläther,  $C_6H_5O.(CH_2)_x.OC_6H_5$ , herzustellen und diese durch Jodwasserstoff zu spalten. Das 1.11-Dijod-undecan destilliert fast ohne Zersetzung unter 15 mm bei 200—208° und ist, wie die Analyse zeigte, fast frei von Chlor.

0.1649 g Sbst.: 0.1919 g AgJ.

$C_{11}H_{22}J_2$ . Ber. J 62.21. Gef. J 62.90.

Beim Kochen mit Natriumphenolat in alkoholischer Lösung wird es schnell in den Undekamethylen-glykol-diphenyläther,  $C_6H_5O.(CH_2)_{11}.OC_6H_5$ , übergeführt, der durch Wasser als schnell fest werdendes Öl ausfällt und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 52° schmilzt.

0.1075 g Sbst.: 0.3188 g  $CO_2$ , 0.0945 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{32}O_2$ . Ber. C 81.13, H 9.47.

Gef. » 80.88, » 9.77.

Die bereits vollständig bis zum zwölften Glied vorliegende Reihe der Diphenyläther,  $C_6H_5O.(CH_2)_x.OC_6H_5$ , zeigt, daß sie in Bezug auf ihren Schmelzpunkt deutlich in zwei Gruppen zerfallen: die mit einer geraden Zahl von Methylen-Gruppen schmelzen höher und zwar bis auf die ersten zwei Glieder ( $x = 2$  und  $x = 4$ ), deren Schmelzpunkt bei 99° liegt, in den engen Grenzen 83—86° ( $x = 6$  Schmp. 83°,  $x = 8$  Schmp. 83°,  $x = 10$  Schmp. 85°,  $x = 12$  Schmp. 86°); die mit ungeradem  $x$  schmelzen (bis auf den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Methylen-glykol-diphenyläther mit  $x = 1$ ) um 20—30° tiefer ( $x = 3$  Schmp. 61°,  $x = 5$  Schmp. 49°,  $x = 7$  Schmp. 55°,  $x = 9$  Schmp. 62°,  $x = 11$  Schmp. 52°). Eine Regelmäßigkeit, wie man sie bei den Dicarbonsäuren mit normaler Kohlenstoffkette kennt, läßt sich jedoch innerhalb keiner der beiden Gruppen von Diphenyläthern erkennen.

1.11-Dibrom-undecan,  $Br.(CH_2)_{11}.Br$ ,

kann aus dem Undekamethylen-glykol-diphenyläther oder leichter aus der Dimethoxy-Verbindung  $CH_3O.(CH_2)_{11}.OCH_3$  gewonnen werden. Diese bildet sich entsprechend der Methylverbindung der Nonanreihe, wenn man 1.9-Dibrom-nonan mit Magnesium und Chlormethyläther



umsetzt. Aus der bei 100—150° (12 mm) siedenden Hauptfraktion des Reaktionsproduktes läßt sich durch sorgfältiges Fraktionieren bei 128—135° (12 mm) siedender Undekamethylenglykol-dimethyläther als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit isolieren. Die Ausbeute beträgt fast 50 %.

0.1461 g Sbst.: 0.3844 g CO<sub>2</sub>, 0.1722 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.14, H 13.05.

Gef. » 71.76, » 13.10.

Bei 6-stündigem Erhitzen auf 100° mit rauchender Bromwasserstoffsäure geht der Äther in einer Ausbeute von 80 % in das 1.11-Dibrom-undecan über, das nach einem unterhalb von 170° (15 mm) siedenden Vorlauf zwischen 170° und 175° destilliert.

Es stellt eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch dar, die ebensowenig wie das Chlorid und das Jodid in Eis erstarzt.

0.2311 g Sbst.: 0.3555 g CO<sub>2</sub>, 0.1528 g H<sub>2</sub>O. — 0.2016 g Sbst.: 0.2407 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 42.04, H 7.06, Br 50.90.

Gef. » 41.95, » 7.34, » 50.81.

Undekamethylen-dicarbonensäure (Brassylsäure),

CO<sub>2</sub>H.(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Die Frage, ob die nach der Braunschen Chlorphosphor- und der Hamonet-Dionneauschen Chlormethyläther-Methode gewonnenen Dihalogenverbindungen der 11-Kohlenstoffreihe auch wirklich eine unverzweigte Kohlenstoffkette enthalten, hat sich sehr leicht dank dem Umstand entscheiden lassen, daß man die Undekamethylen-dicarbonensäure (mit der die aus Behenolsäure entstehende Brassylsäure identisch ist) genau kennt.

Wird 1.11-Dibrom-undecan oder 1.11-Dijod-undecan mit Cyankalium kondensiert, so erhält man in beiden Fällen dasselbe Nitril, das nach einem kleinen Vorlauf bei 210—215° (16 mm) siedet.

0.1319 g Sbst.: 0.3644 g CO<sub>2</sub>, 0.1307 g H<sub>2</sub>O.

CN.(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>.CN. Ber. C 75.65, H 10.76.

Gef. » 75.35, » 11.01.

Es stellt eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit dar und kann leicht sowohl durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem alkoholisch-wäßrigem Kali als auch durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 120° verseift werden. Die entstehende Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und zeigt nach dem Umkristallisieren erst aus heißem Wasser, dann aus Benzol-Ligroin den Schmp. 112° der Brassylsäure.

0.1146 g Sbst.: 0.2670 g CO<sub>2</sub>, 0.1049 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.88, H 9.91.

Gef. » 63.54, » 10.17.

Das zur Kontrolle noch (über das Säurechlorid) dargestellte Amid schmolz in Übereinstimmung mit dem Amid der Brassylsäure bei 176°.

0.1087 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 753 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.57. Gef. N 11.72,

so daß an der Zugehörigkeit der von uns erhaltenen Verbindungen zur normalen C<sub>11</sub>-Reihe nicht zu zweifeln ist.

## 251. Hans Fischer und E. Bartholomäus: Die Lösung der Hämopyrrol-Frage.

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 22. Juni 1912.)

Die Hämopyrrol-Frage erfreut sich seit neuerer Zeit intensiver Bearbeitung und ist reich an Widersprüchen. Auf die Einzelheiten wollen wir nicht eingehen. Sichergestellt ist, daß im Hämopyrrolgemisch zwei Körper vorkommen: Phyllopyrrol (I) und Hämopyrrol (II) [Willstätters Iso-hämopyrrol<sup>1)</sup>].



Phyllopyrrol ist ein tetraalkyliertes Pyrrol, Hämopyrrol ein trialkyliertes. Beide Pyrrole sind gleichzeitig von Willstätter<sup>2)</sup> und uns<sup>3)</sup> beobachtet worden; die exakte Beschreibung der beiden Pyrrole verdanken wir Willstätter, besonders die des Phyllopyrrols, das wir zuerst für ein Pyrrolin hielten.

Während wir die Konstitution des Phyllopyrrols einwandfrei im Sinne der Formel I durch Synthesen haben beweisen können<sup>4)</sup>, war uns dies bisher beim Hämopyrrol nur in indirekter Weise gelungen. Wir führten in letzteres Pyrrol eine weitere Äthylgruppe ein<sup>4)</sup> und gelangten so zu einem vom 2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-

<sup>1)</sup> Wir schlagen vor, für dieses Pyrrol den Namen Hämopyrrol beizubehalten, weil es am leichtesten zu isolieren ist und sicherlich auch unter den flüchtigen Basen das Hauptprodukt ist.

<sup>2)</sup> A. 385, 188 [1911].

<sup>3)</sup> B. 44, 3313 [1911].

<sup>4)</sup> B. 45, 466 [1912]; H. 77, 198 [1912].