

hende krystallinische Rückstand wird zweimal aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1173 g Sbst. (bei 78° und 15 mm getr.): 0.2881 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₅ (286.11). Ber. C 67.11, H 4.93.

Gef. » 66.98, » 5.15.

Der Ester schmilzt bei 104°, also fast bei der gleichen Temperatur wie der isomere Methyl ester der 3-Benzoyl-4-methyläther-proto-catechusäure. Ihre Mischung zeigt aber eine starke Depression des Schmelzpunktes. Er bildet zentrisch geordnete, prismatische Nadeln. Er löst sich sehr leicht in Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, Äthyl- und Methylalkohol und warmem Benzol, sehr schwer in Wasser. Sehr wahrscheinlich ist er das Derivat der Benzoylvanillinsäure, die von Tiemann und Kraaz¹⁾ durch Oxydation von Benzoylengenol gewonnen wurde.

6. J. v. Braun und Z. Köhler: Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung. (I. Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1917.)

Das ungesättigte Allyl nimmt unter den aliphatischen Resten eine ganz besondere Stellung ein. In chemischer Beziehung ist es durch hervorragend lockere Bindung an Stickstoff, Halogen und Sauerstoff charakterisiert. Die lockere Bindung an Stickstoff äußert sich in seiner leichten Abspaltbarkeit als Allylbromid mit Hilfe von Bromcyan²⁾ und in der Art des Zerfalls von Trialkyl-allyl-ammoniumhydroxyden, in denen der Allylrest im allgemeinen eine viel größere Tendenz hat, sich vom Stickstoff loszulösen, als die kleineren Reste Methyl und Äthyl³⁾. In einer Reihe von Erscheinungen tritt die lockere Bindung des Allyls an Halogen zutage: Allylbromid ist un-gemein leicht hydrolysierbar und wird schon bei kurzem Erwärmen mit Wasser quantitativ unter Bildung von Bromwasserstoff zerlegt; Allylbromid und Allyljodid lagern sich sehr schnell und energisch an dreiwertigen Stickstoff an, wie dies durch frühere Messungen Menschutkins schon lange bekannt war und wie dies später auch von Clarke⁴⁾ gezeigt wurde; mit Magnesiumhalogenalkylen reagiert Allyl-

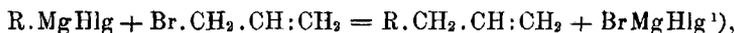
¹⁾ B. 15, 2068 [1882].

²⁾ J. v. Braun, B. 33, 2728 [1900].

³⁾ Vergl. Collie und Schrywer, Soc. 57, 767 [1890]; Shigeru Komatsu, C. 1913, I 797.

⁴⁾ Soc. 97, 416 [1910].

bromid — offenbar dank der Beweglichkeit also der wenig festen Bindung des Broms — nach der Gleichung:



was andere Bromide im allgemeinen nicht tun, und damit hängt es wohl zusammen, daß die Allylhalogenverbindungen sich mit Magnesium überhaupt nicht in normaler Weise umsetzen: es wird²⁾ auf 2 Moleküle der Halogenverbindung nur 1 Atom Metall verbraucht, indem zweifellos die primär gebildete Magnesiumverbindung $\text{C}_3\text{H}_5.\text{MgHlg}$ sich sofort mit einem zweiten Molekül $\text{C}_3\text{H}_5\text{Hlg}$ umsetzt, so daß eine normale Einwirkung auf einen hinterher zugesetzten carbonylhaltigen Stoff überhaupt nicht zustande kommt. Nur dann läßt sie sich erzwingen, wenn man, wie dies Houben (l. c.) am Kohlendioxyd und Jaworsky³⁾ an Ketonen und Aldehyden gezeigt haben, dafür sorgt, daß der carbonylhaltige Stoff von vornherein zugegen ist und das Magnesiumallylat sofort nach seiner Bildung wegfängt.

Daß *O*-Allylphenyläther bei höherer Temperatur sich leicht unter Wanderung des Allylrestes an ein Kohlenstoffatom des Benzolkerus umlagern, was Äther mit gesättigten Alkylen nicht tun und was wiederum durch geringe Haftfestigkeit des Allyls am Sauerstoff verständlich ist, haben erst kürzlich in einer schönen Untersuchung Claisen und Eisleb⁴⁾ gezeigt; daß auch am Schwefel das Allyl weniger fest, als die gesättigten Alkyle haftet, dafür spricht die Umlagerung des Allylrhodanids in Allylsenfö, die ja bekanntlich viel leichter als die Umlagerung des Methyl-, Äthylrhodanids usw. vor sich geht.

Es ist zur Genüge bekannt, daß Allylbromid und Allyljodid abweichend von anderen Bromideu und Jodiden riechen und die Schleimhäute der Nase nicht übermäßig, aber doch in nicht angenehmer Weise reizen. Neuerdings konnten noch viel eigenartigere Erscheinungen auf physiologischem Gebiete beobachtet werden. Tritt das Allyl an Stelle eines Methyls in den Cholinkomplex ein, so schlägt dessen muscarin-ähnliche Wirkung in das Gegenteil um — soweit es sich wenigstens um das Kaltblüterherz handelt⁵⁾; und das Allyl erzeugt, wenn es an Stelle des *N*-Methyls in das Kodein-Molekül ein-

¹⁾ Tiffeneau, C. r. 139, 481 [1904]; J. v. Braun, H. Deutsch, A. Schmatloch, B. 45, 1246 [1912].

²⁾ Vergl. Grignard, A. ch. [7] 24, 450 [1901]; Houben, B. 36, 2897 [1903].

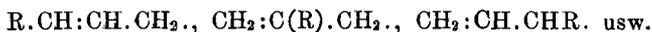
³⁾ *Jk.* 40, 782 [1908]; C. 1908, II 1412.

⁴⁾ A. 401, 21 [1913].

⁵⁾ J. v. Braun und E. Müller, B. 50, 290 [1917].

geführt wird, aus dem Kodein einen Antagonisten des Morphins, was weder der Äthyl- und der Propylrest, noch die höheren Homologen tun¹⁾.

Bei der Betrachtung dieser Tatsachen tauchen von selbst Fragen nach den hier vorliegenden Zusammenhängen auf: zunächst die Frage, ob es die lockere Bindung des Allyls an Elemente wie Stickstoff, Halogen usw. ist, die das singuläre physiologische Verhalten einiger (nicht aller) allylhaltigen Verbindungen bedingt, und weiter die Frage, ob für beide Klassen von Erscheinungen die Anwesenheit der doppelten Bindung überhaupt oder ihr Auftreten in einer bestimmten Entfernung vom Ende des Moleküls oder ihre Vergesellschaftung mit einem Kohlenwasserstoffrest von bestimmter Größe maßgebend sei. Eine Beantwortung dieser Fragen läßt das bisher bekannte Beobachtungsmaterial nicht zu: denn Verbindungen, in welcher an Halogen, Stickstoff, Sauerstoff usw. Homologe des Allylrestes von der allgemeinen Formel



angegliedert sind, oder in welchen ungesättigte Reste von komplizierterem Ban oder mit weiter von der Verankerungsstelle entfernter Doppelbindung auftreten, sind nur ganz vereinzelt bekannt und niemals systematisch von dem hier entwickelten Gesichtspunkt aus untersucht worden. Wir haben daher eine diesbezügliche Untersuchung in größerem Umfang in Angriff genommen und berichten im Folgenden über ihre ersten Resultate. Sie beziehen sich auf das chemische Verhalten der Reste: 1. Cinnamyl (γ -Phenyl-allyl), $C_6H_5.CH:CH.C:CH$,
 $CH_2.$, 2. Furo-methyl, $\left| \begin{array}{l} >O \\ CH:C.CH_2. \end{array} \right.$ und 3. δ,ϵ -Pentenyl, $CH_2:CH(CH_2)_2.$

und sie scheinen eine der vorhin aufgeworfenen Fragen dahin zu beantworten, daß es die $\beta:\gamma$ -Stellung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist, welche — ohne Rücksicht auf die absolute Größe und den mehr oder weniger komplizierten Bau des ungesättigten Alkylrestes — seine lockere Bindung an Stickstoff, Brom usw. bedingt: denn die Reste 1. und 2. schließen sich recht genau dem Allyl, der Rest 3. hingegen schließt sich den gesättigten Kohlenwasserstoffresten an. Über die Synthese von Cholin- und Kodein-Abkömmlingen, die diese Reste am Stickstoff tragen und über ihr pharmakologisches Verhalten soll in einer folgenden Abhandlung berichtet werden.

¹⁾ J. v. Braun, B. 49, 977 [1916]; J. Pohl, Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 17, Heft 3 [1915].

I. Der γ -Phenyl-allyl-(Cinnamyl-)Rest, $C_6H_5.CH:CH.CH_2$.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der von uns benötigten Cinnamylverbindungen diente uns der Zimtalkohol, $C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$, den wir sukzessive in Cinnamylbromid $C_6H_5.CH:CH.CH_2.Br$ und in Cinnamyl-dimethyl-amin $C_6H_5.CH:CH.CH_2.N(CH_3)_2$ umwandelten; diese beiden Verbindungen, von denen über die erstere bereits einige unser Thema berührende Beobachtungen vorlagen (vergl. weiter unten) erwiesen sich als vollständige Analoga der entsprechenden Allylkörper: Cinnamylbromid wird leicht von Wasser hydrolysiert, leicht an tertiäre Basen angelagert, unter dem Einfluß des Magnesiums im wesentlichen seines Broms beraubt und in Diphenylhexadien, $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.CH:CH.C_6H_5$, übergeführt und tritt endlich mit Magnesiumhalogenalkyl-Verbindungen $R.MgHlg$ leicht zu Kohlenwasserstoffen $C_6H_5.CH:CH.CH_2.R$ zusammen; Cinnamyl-dimethyl-amin spaltet unter dem Einfluß des Bromcyans ausschließlich den Cinnamyl- und nicht einmal spurenweise den Methylrest ab. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch Cinnamylrhodanid leicht in Cinnamylsenföhl übergehen und Cinnamyl-phenyläther leicht die Claisensche Umlagerung erleiden wird; wir konnten leider im Augenblick diese Fragen nicht mehr entscheiden, da das Ausgangsmaterial zur Zeit nicht zu beschaffen war.

Das Cinnamylbromid ist, seit Michaelis und Claessen im Jahre 1889 vergebens versucht haben¹⁾, es aus Zimtalkohol und wäßriger Bromwasserstoffsäure rein zu erhalten, später von Michaelis und Luxemburg²⁾, sowie von Rupe und Bürgin³⁾ mit Hilfe von Phosphortribromid, von Klages und Klenk⁴⁾ mit Hilfe von Bromwasserstoff-Eisessig und von Clarke⁵⁾ mit Hilfe von gasförmigem Bromwasserstoff dargestellt worden. Wir fanden, daß man mit Hilfe der alten Vorschrift von Michaelis und Claessen, die die einfachste Arbeitsmethode darstellt ($1/2$ -stündiges Kochen des Zimtalkohols mit Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.48) vollkommen befriedigende Resultate erhält, wenn man drei Gewichtsteile wäßriger Bromwasserstoffsäure anwendet und das gebildete schwere Öl nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen mit Chlorcalcium einmal im Vakuum destilliert: es verflüchtigt sich unter 4 mm der Hauptsache nach bei 106—108°, unter 15 mm bei 129—132°, einen dunklen, nicht destillierbaren Rückstand hinterlassend, der augenscheinlich das Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukt an das Cinnamylbromid darstellt; die Ausbeute beträgt fast 80 % der Theorie, und das Produkt ist so rein,

1) B. 22, 2239 [1889]. 2) B. 26, 2178 [1893]. 3) B. 43, 172 [1910].

4) B. 39, 2552 [1906]. 5) Soc. 97, 416 [1910].

daß es meist spontan zu einer von nur wenig Öl durchtränkten Krystallmasse vom richtigen Schmelzpunkt 31—32° erstarrt. Saugt man das Öl in der Kälte ab, so erweist es sich als durch analytisch gar nicht nachweisbare Beimengungen verunreinigtes Cinnamylbromid:

0.1280 g Sbst.: 0.2569 g CO₂, 0.0555 g H₂O, 0.0518 g Br.

C₉H₉Br. Ber. C 54.82, H 4.57, Br 40.61,

Gef. » 54.74, » 4.81, » 40.47,

und liefert mit alkoholischem Trimethylamin unter Erwärmung quantitativ dasselbe in Alkohol leicht lösliche und daraus mit Äther in silberglänzenden Blättchen fällbare Cinnamyl-trimethyl-ammoniumbromid (Schmp. 165°), welches man auch aus dem festen Bromid erhält.

0.1630 g Sbst.: 0.1197 g AgBr.

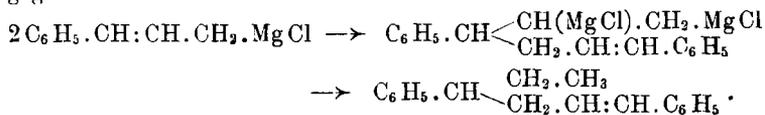
C₁₂H₁₈NBr. Ber. Br 31.25. Gef. Br 31.25.

Man kann also für weitere Untersuchungen ruhig das gesamte, nicht vollständig erstarrende Destillat benutzen.

Die große Reaktionsfähigkeit des Cinnamylbromids tertiären Basen gegenüber ist bereits von Clarke (l. c.) am Beispiel des Pyridins gemessen worden: aus den von ihm gefundenen Zahlen entnimmt man, daß sie von der Größenordnung des Allylbromids ist (sie ist nur etwa zweieinhalbmal kleiner) und übertrifft um das Sechszwanzigfache die Reaktionsfähigkeit des Propylbromids. Qualitativ fanden wir dasselbe Basen wie Tripropylamin und Dimethylanilin gegenüber.

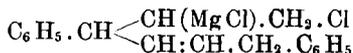
Überschichtet man Cinnamylbromid mit Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade, so ist schon nach kurzer Zeit Bromwasserstoff in großer Menge nachweisbar: das Öl verschwindet und geht als Zimt-alkohol in Lösung.

Für die Umsetzung des Cinnamylchlorids mit Magnesium haben Rupe und Bürgin (l. c.) gezeigt, daß das Reaktionsprodukt nach dem Zersetzen mit Wasser zwei Kohlenwasserstoffe liefert: Diphenylcyclohexadien und 1.4-Diphenyl-1-äthyl-buten-3; für die Bildung dieses letzteren nehmen sie an, daß zwei in normaler Weise grignardierte Moleküle sich zusammenlagern und dann an zwei Stellen von Wasser angegriffen werden:



Wir halten es für wahrscheinlicher, daß der Reaktionsverlauf ein klein wenig anders ist, daß nämlich ein Molekül nach der Umsetzung mit Magnesium sofort mit einem noch unangegriffenen Molekül in

Reaktion tritt, wobei entweder unter Austritt von Magnesiumchlorid Bildung von Diphenylhexadien oder unter Anlagerung ein weiter mit Magnesium reagierendes gesättigtes Chlorid



entsteht. Wie dem auch sei, beim Cinnamylbromid ist der Verlauf der Umsetzung, der zu erwarten war, einheitlicher: die größere Beweglichkeit des Broms führt ganz vorwiegend zum Magnesiumbromid-Austritt; fraktioniert man nämlich das Produkt nach der Zersetzung mit Wasser, so destilliert nach einem geringfügigen Vorlauf fast die gesamte Menge unter 5 mm recht konstant bei 180° und erstarrt in der Vorlage fast restlos zu einer Krystallmasse vom Schmp. (81—82°) und der Zusammensetzung des Diphenyl-hexadiens.

0.1054 g Subst.: 0.3564 g CO₂, 0.0750 g H₂O.

C₁₈H₁₈. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.22, » 7.91.

Fügt man Cinnamylbromid zu ätherischen Lösungen von Magnesiumhalogenalkylaten R.Mg.Hlg, so tritt unter Erwärmung energische Reaktion ein, die man — wie beim Allylbromid — durch etwa zweistündiges Erwärmen zu Ende führen kann. Man setzt dann wie gewöhnlich Wasser und verdünnte Säure zu, trocknet die ätherische Schicht und fraktioniert. Sie enthält in der Regel drei Verbindungen: als Hauptprodukt den Kohlenwasserstoff C₆H₅.CH:CH.CH₂.R, daneben die durch synthetische Wirkung des Magnesiums auf R.Hlg gebildete Verbindung R.R und endlich das aus noch unverbrauchtem Magnesium und Cinnamylbromid entstandene Diphenylhexadien.

Bei Anwendung des Brombenzols ist infolgedessen die Herausarbeitung des von den Begleitern nicht allzu verschieden siedenden Diphenyl-propens, C₆H₅.CH:CH.CH₂.C₆H₅, ziemlich mühsam; bei den nicht großen Mengen, die wir wegen Materialknappheit zurzeit in Arbeit haben nehmen können, war uns seine völlige Reindarstellung nicht möglich. Sie gelingt aber leicht bei Anwendung von niedrigmolekularen aliphatischen Halogenverbindungen. Nimmt man z. B. Jodäthyl, so destilliert unter 31 mm bei 103—115° (Hauptmenge 106—110°), nur Diphenyl-hexadien als Rückstand zurücklassend, das 1-Phenyl-penten-1, C₆H₅.CH:CH.CH₂.CH₂.CH₃, das bei nochmaligem Fraktionieren über Natrium fast der ganzen Menge nach bei 202—205° übergeht und sich als rein erweist.

0.0975 g Subst.: 0.3228 g CO₂, 0.0861 g H₂O.

C₁₁H₁₄. Ber. C 90.41, H 9.59.

Gef. » 90.31, » 9.81.

$$d_4^{22} = 0.8782, n_D^{20} = 1.51575.$$

Mol.-Refr. $C_{11}H_{14}\frac{1}{4}$. Ber. 49.053. Gef. 50.2.

Beim Vermischen von Cinnamylbromid mit 2 Mol. Dimethylamin in Benzollösung findet starke Erwärmung und sofortige Abscheidung einer Krystallmasse statt. Man erwärmt noch 1 Stde. im Rohr auf dem Wasserbade und erhält beim Verarbeiten in der gewöhnlichen Weise, neben einer reichlichen Menge eines öligen quartären Bromids, das Cinnamyl-dimethyl-amin, $C_6H_5.CH:CH.CH_2.N(CH_3)_2$, als farblose, intensiv basisch riechende Flüssigkeit, die unter 7 mm bei 100—101° destilliert,

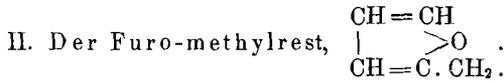
0.1263 g Sbst.: 0.3784 g CO_2 , 0.1100 g H_2O ,
 $C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.98, H 9.32,
 Gef. » 81.71, » 9.67,

und in ätherischer Lösung ein öliges, langsam erstarrendes Pikrat liefert, das sich leicht in Alkohol löst und bei 110° schmilzt. Die Reaktion der Base mit Bromcyan findet so energisch statt, daß man zweckmäßig mit etwas Äther verdünnt. Es scheidet sich eine ölige quartäre Verbindung ab, deren Menge sich vermehrt, wenn man nach zweistündigem Stehen mehr Äther zusetzt, und die nach der Umwandlung in das zugehörige Chlorid mit Platinchlorwasserstoffsäure einen sehr hellen, käsigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $[(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2.N(CH_3)_2]_2PtCl_6$ liefert.

0.1114 g Sbst.: 0.0227 g Pt.
 $C_{40}H_{48}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 20.19. Gef. Pt 20.38.

Das ätherische Filtrat vom quartären Bromid enthält Dimethylcyanamid, das mit verdünnter Säure ausgeschüttelt werden kann, und reines Cinnamylbromid, das nach dem Verdunsten des Äthers krystallisiert zurückbleibt und durch sein eben oben beschriebenes Trimethylamin-Anlagerungsprodukt charakterisiert werden konnte¹⁾.

¹⁾ Cinnamyl- und methylhaltige Basen, $[C_6H_5.CH:CH.CH_2.NH.CH_3$ und $C_6H_5.CH:CH.CH_2.N(CH_3)_2]$, haben bereits aus Cinnamylchlorid und Methyl- resp. Dimethylamin Emde und Franke (Ar. 247, 333 [1909]) erhalten, jedoch nur als Chlorhydrate isoliert. Sie beschreiben auch das Platinsalz des Diccinnamyl-dimethyl-ammoniumchlorids als gelben, bei 192° schmelzenden Niederschlag im Gegensatz zu unserer fast farblosen, käsigen Fällung, der nach vorhergehender Erweichung bei 102° schmilzt. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Druckfehler (9 statt 0).



Als Ausgangspunkt für Verbindungen mit dem Rest $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2$, den wir als Furomethylrest bezeichnen wollen, diente uns, da bekanntlich der Furfuralkohol mit Mineralsäuren verharzt und keinen Austausch des Hydroxyls gegen Halogen zuläßt, das aus Furfurol und Methylamin in fast quantitativer Ausbeute entstehende Furfurylidenmethylamin, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{CH}_3$ ¹⁾, das sich nach Schwabbauer (l. c.) mit Natrium und Alkohol zum Furomethyl-methyl-amin, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, reduzieren läßt. Wir fanden, daß die Ausbeute bei dieser Reduktion rund 50 % beträgt, und daß der Siedepunkt des Amins etwas anders liegt, als ihn Schwabbauer angibt: bei 59–60° unter 25 mm statt bei 65–67° unter 21 mm.

Um in die Reihe der Furomethylhalogen-Verbindungen zu gelangen, versuchten wir zunächst die Benzoylverbindung des Furomethylmethylamins mit Chlorphosphor in das Amidchlorid zu verwandeln und dieses bei höherer Temperatur zu spalten. Nachdem sich gezeigt hatte, daß dieser sonst so gut gangbare Weg hier nicht zum Ziele führt, verwandelten wir unsere sekundäre Base durch Äthylieren in das Furomethyl-methyl-äthyl-amin, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, und ließen darauf Bromcyan einwirken: die Reaktion, in deren Verlauf der Furomethylrest glatt vom Stickstoff losgelöst wurde, bewies uns erstens die geringe Haftfestigkeit der β, γ -ungesättigten Furomethylkette am Stickstoff und lieferte uns zweitens das Furomethylbromid, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$, das sich zwar als äußerst unbeständig erwies, im großen und ganzen aber, soweit es untersucht werden konnte, alle an Allyl- und Cinnamylbromid erinnernden Merkmale zeigte.

Das Benzoylderivat des Furomethyl-methylamins kann nach der Schotten-Baumannschen Reaktion leicht erhalten werden und stellt eine dicke, geruchlose, nicht erstarrende Flüssigkeit dar, die unter 5 mm bei 180–185° siedet.

0.2471 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 756 mm).

Ber. N 6.51. Gef. N 6.27.

Beim Vermischen mit der molekularen Menge Fünffachchlorphosphor und leichtem Anwärmen findet alsbald Dunkelfärbung und darauf völlige Verharzung statt. Mit Phosphorpentabromid ist das Ergebnis auch nicht günstiger.

Behandelt man Furomethyl-methylamin mit Jodmethyl, so zeigt sich, daß die Tendenz zur Bildung der quartären Ammoniumverbin-

¹⁾ Schwabbauer, B. 35, 410 [1902]; Lutterscheid, A. 335, 363 [1904].

dung so groß ist, daß von der tertiären Base so gut wie nichts gefaßt werden kann. Günstiger erweist sich das Ergebnis der Äthylie- rung. Wenn man die Base mit $\frac{1}{2}$ Mol. Jodäthyl unter Abkühlung vermischt und, nachdem die erste Reaktion vorüber ist, noch 2—3 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erwärmt, den Rohrinhalt mit verdünnter Säure auszieht, die sekundäre Base in der üblichen Weise durch Benzoylieren entfernt und die tertiäre Base fraktioniert, so verflüchtigt sie sich unter 23 mm bei 69—70° als farblose, stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit in einer Aus- beute, die 20 % beträgt und die wir bei Anwendung von Bromäthyl und zwar in molekularer Menge noch etwas, aber nur wenig (bis 23%) steigern konnten.

0.1227 g Sbst.: 0.3100 g CO₂, 0.1075 g H₂O.

C₉H₁₃ON. Ber. C 69.01, H 9.42.

Gef. » 68.91, » 9.80.

Das Pikrat scheidet sich in ätherischer Lösung zunächst ölig ab, wird nach mehreren Stunden fest, ist in Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 91°. Das in Wasser leicht lösliche Platinsalz färbt sich bei 145° schwarz und schmilzt bei 147°.

0.1600 g Sbst.: 0.0954 g Pt.

C₁₆H₂₈O₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 28.37. Gef. Pt 28.37.

Das Jodmethylat bildet sich schnell unter Erwärmung, wird leicht von Alkohol aufgenommen und schmilzt bei 101°.

0.1698 g Sbst.: 0.1423 g AgJ.

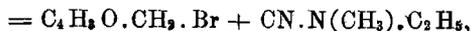
C₉H₁₆ONJ. Ber. J 45.20. Gef. J 45.28.

Mit Bromcyan reagiert die Base sehr energisch und wird daher für die Reaktion zweckmäßig mit etwas Äther verdünnt. Es scheidet sich sofort ein fester Niederschlag ab, den man nach einstündigem Stehen und Zusatz von noch mehr Äther filtriert und der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther als das reine, bei 151° schmelzende Di-furomethyl-methyl-äthyl-ammoniumbromid (C₄H₉O.CH₂)₂N(CH₃)(C₂H₅).Br erweist, entstanden durch Vereini- gung noch unangegriffener Ausgangsbase und dem abgespaltenen Furomethylbromid.

0.1653 g Sbst.: 0.1041 g AgBr.

C₁₃H₁₈O₂NBr. Ber. Br 26.66. Gef. Br 26.80.

Die Hauptmenge des Furomethylbromids bleibt mit Methyl-äthyl- cyanamid:



zusammen im ätherischen Filtrat und wird nach dem Ausschütteln des Cyanids mit verdünnter Säure, gutem Trocknen und Verdunsten des Äthers

Zur Darstellung des für die pharmakologischen Versuche nötigen furomethylhaltigen Cholins, $C_4H_9O \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot Cl$, bot sich in Anbetracht der Zersetzlichkeit des Furomethylbromids als ein viel mehr empfehlenswerter Weg derjenige dar, der über das Furomethyl-methyl-oxyäthyl-amin, $C_4H_9O \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, führt. Durch einen orientierenden Versuch überzeugten wir uns, daß er gut gangbar ist. Wenn man Furomethyl-äthyl-amin mit etwas überschüssigem Äthylenoxyd (2 Mol.) in der vierfachen Menge Chloroform vermischt, ein paar Tropfen Wasser zugibt und im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 50° erwärmt, so findet fast quantitative Vereinigung der Komponenten statt. Die braune Chloroformlösung liefert, wenn man sie mit verdünnter Säure ausschüttelt und die saure Lösung mit Alkali übersättigt, eine Base, die unter 6 mm nach einem ganz geringfügigen Vorlauf (von $70-100^\circ$) sich bei $104-108^\circ$ verflüchtigt. Beim nochmaligen Fraktionieren geht die Oxybase scharf bei 105° als geruch- und farblose Flüssigkeit von glycerin-ähnlicher Konsistenz über, die sich leicht in Wasser löst.

0.1341 g Sbst.: 0.3049 g CO_2 , 0.1053 g H_2O .

$C_8H_{13}O_2N$. Ber. C 61.94, H 8.39.

Gef. » 62.01, » 8.72.

Das Pikrat scheidet sich in ätherischer Lösung als ein erst nach Tagen in Rosetten krystallisierendes Öl ab. Es löst sich spielend leicht in Alkohol und schmilzt bei $68-70^\circ$.

Das Goldsalz ist im Gegensatz zu den Goldsalzen der allermeisten aliphatischen Oxybasen so ungewein löslich in Wasser, daß selbst in ganz konzentrierter Lösung kaum etwas ausfällt. Etwas schwerer löslich ist das Platinsalz, das aus wenig Wasser in schönen, derben Krystallen anschießt. Es fängt bei 120° an sich zu schwärzen und zersetzt sich bei 133° .

0.1297 g Sbst.: 0.0349 g Pt.

$C_{16}H_{28}O_4N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 27.08. Gef. Pt 26.90.

Die sehr energisch stattfindende Vereinigung mit Jodmethyl wird am besten bei Gegenwart von Äther vorgenommen und führt langsam zur Abscheidung einer festen Krystallkruste. Das Jodmethylat ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem bedeutend schwerer löslich und schmilzt bei $77-80^\circ$.

0.1754 g Sbst.: 0.1385 g AgJ.

$C_9H_{16}O_2NJ$. Ber. J 42.76. Gef. J 42.67.

III. Der δ, ϵ -Pentenylrest, $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$.

Wie in der Furomethylreihe, so fehlte auch in der Pentenylreihe das Chlorid, $CH_2:CH(CH_2)_3Cl$, und Bromid, $CH_2:CH \cdot (CH_2)_3Br$; wie dort war aber auch hier ein pentenylhaltiges Amin, nämlich die Base $CH_2:CH \cdot (CH_2)_3 \cdot N(CH_2)_2$ leicht zu beschaffen: sie entsteht bekannt-

lich bei der Hofmannschen Aufspaltung des Piperidins. Ihre Untersuchung belehrte uns, daß darin die ungesättigte Kette viel fester als der Alkyl-, Cinnamyl- und Furomethylrest an dem Stickstoff gebunden ist, denn der Cyanbromid-Abbau führte uns glatt unter Ablösung des Methyls zum Pentenyl-methyl-cyanamid, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_3.\text{N}(\text{CH}_3).\text{CN}$, das weiterhin zum Pentenyl-methyl-amin, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_3.\text{NH}.\text{CH}_3$, verséift werden konnte. Diejenige Reaktion, die in der Furanreihe ganz ergebnislos angewandt wurde, nämlich der Halogenphosphor-Abbau, erlaubte uns dann — wenn auch mit sehr schlechter Ausbeute — zum δ,δ -Pentenylchlorid und -bromid zu gelangen, und die Untersuchung des letzteren Bromids ergab eine volle Übereinstimmung mit dem, was nach dem Verhalten der Base erwartet werden konnte: das Bromid ähnelt in seinem Verhalten nicht dem Allylbromid, sondern den gesättigten Bromverbindungen der Fettreihe.

Beim Zusammenbringen von Pentenyl-dimethyl-amin mit Bromcyan findet eine so energische Reaktion statt, daß man unter Kühlung und bei Gegenwart von ziemlich viel Äther arbeiten muß. Es scheidet sich sofort in einer fast der Hälfte der angewandten Base entsprechenden Menge das sehr hygroskopische, in Alkohol sehr leicht lösliche Brommethylat dieser Base, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_3.\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{Br}$, ab (Ber. Br 38.44, Gef. Br 38.79), und das ätherische Filtrat liefert beim Destillieren nach einem ganz geringen Vorlauf unter 7 mm bei 96—98° Pentenyl-methyl-cyanamid, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_3.\text{N}(\text{CH}_3).\text{CN}$, als farblose, nicht erstarrende Flüssigkeit von dem für disubstituierte Cyanamide charakteristischen Geruch.

0.1766 g Sbst.: 0.4404 g CO_2 , 0.1579 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 67.74, H 9.6.

Gef. » 68.01, » 9.93.

Die Verseifung, die ziemlich schwer verläuft und erst bei 40-stündigem Kochen mit der dreifachen Menge 25-prozentiger Schwefelsäure und etwas Alkohol zu Ende ist, liefert bei der üblichen Aufarbeitung der Reaktionsmasse das Pentenyl-methyl-amin, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_3.\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}$, das eine Mittelstellung zwischen dem tertiären, längst bekannten Pentenyl-dimethyl-amin und dem primären, erst unlängst von dem einen von uns dargestellten Pentenylamin, $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_3.\text{NH}_2$ ¹⁾, einnimmt; es stellt eine dünnflüssige, mit Wasser mischbare, an der Luft rauchende Base dar, deren Geruch mehr an den der primären, als an den der tertiären Base erinnert. Der Siedepunkt liegt bei 107—109°.

0.1050 g Sbst.: 12.5 ccm N (21°, 762 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. N 14.1. Gef. N 13.9.

¹⁾ J. v. Braun, A. 382, 1 [1911].

Das Platinsalz löst sich leicht in warmem Wasser und krystallisiert in roten Nadeln vom Schmp. 158°. Das Pikrat ist in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 150°.

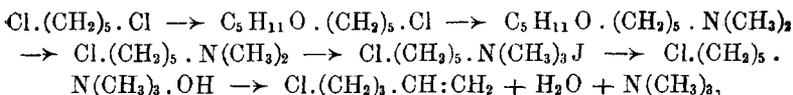
0.1744 g Sbst.: 25.2 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{12}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 17.09. Gef. N 16.8.

Die Benzoylverbindung stellt ein dickes, farbloses Öl dar, das unter 7 mm bei 164–167°, also niedriger als das Pentenylbenzamid (195° unter 13 mm¹⁾) siedet, entsprechend der Tatsache, daß dialkylierte Benzamide im allgemeinen tiefer liegende Siedepunkte als monoalkylierte Amide besitzen.

Beide Amide lassen sich in ganz normaler Weise mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid verschmelzen. Destilliert man, zerstört das übergegangene Phosphoroxychlorid mit Wasser und fraktioniert das Destillat noch einmal, so zeigt sich, daß sowohl bei Anwendung von Chlor- wie von Bromphosphor die Menge der ungesättigten, niedrig (um 100°) siedenden Halogenverbindungen eine außerordentlich geringe ist: überwiegend werden neben Benzonitril chlor- resp. bromreichere, um 200° siedende Halogenkörper gebildet, die zweifellos durch Halogenwasserstoff-Addition an die primär entstandenen ungesättigten Pentenylhalogenide zu stande kommen und deren Menge sich auch durch sehr schnelles Arbeiten nicht herabmindern läßt.

Wir haben unter diesen Umständen noch einen zweiten Weg versucht, in etwas erträglicherer Ausbeute in den Besitz von δ, ϵ -Pentenylbromid oder wenigstens -chlorid zu gelangen und zwar im Sinne der Gleichungen:



hatten aber hier auch keinen besseren Erfolg zu verzeichnen.

Wenn man die Lösung von 1 Atom Natrium in der zehnfachen Menge Amylalkohol in der Kälte mit 1.5-Dichlor-pentan (am zweckmäßigsten mit 1½ Mol) versetzt, so tritt in der Kälte nur geringe Umsetzung ein; sie gestaltet sich aber zu einer sehr stürmischen, wenn man erwärmt, so daß man etwas vorsichtig verfahren muß. Man erhitzt, nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, noch ca. 5 Stunden auf dem Wasserbade, setzt Wasser und Äther zu und fraktioniert. Unter 14 mm erhält man zunächst bis 60° eine große Menge Amylalkohol; von 60–95° destilliert im wesentlichen ein Gemisch von Amylalkohol und Dichlorpentan, dann folgt bis 140° die den gechlorten Äther enthaltende Hauptfraktion und endlich bei 140–150° ein Nach-

¹⁾ J. v. Braun l. c.

lauf, der hauptsächlich aus dem von Hamonet¹⁾ schon dargestellten Diamyläther, $g\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{OC}_5\text{H}_{11}\text{-}g$ ²⁾, besteht. Der g -Amyl- n -chloramyl-äther, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl}$ läßt sich nur durch mehrmaliges Fraktionieren rein herausarbeiten. Er stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 100—105° unter 8 mm dar:

0.3140 g Sbst.: 0.2336 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCl}$. Ber. Cl 18.44. Gef. Cl 18.41,

und entsteht in einer knapp 40 % betragenden Ausbeute, also in viel geringerem Umfang, als Phenyl- n -chloramyl-äther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl}$, aus Phenolnatrium und Dichlorpentan³⁾. Der Vorteil des g -Amyl-äthers bei Synthesen besteht aber in der viel leichteren Verseifbarkeit der Ätherbindung im Vergleich zum Phenolderivat, was auch in dem uns hier interessierenden Fall deutlich zum Vorschein kommt.

Während das aus dem Phenyläther und Dimethylamin entstehende, früher auf anderem Wege schon erhaltene Amin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁴⁾ beim Versuch, es mit Salzsäure in das Chloramin, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, umzuwandeln, außer der Ablösung des Phenylrestes bei der zu dieser Ablösung erforderlichen Temperatur von 150° noch eine tiefere Zersetzung erleidet, verläuft die Spaltung bei der amylnhaltigen Base vollkommen glatt. Das [ε - g -Amyloxy-amy]-dimethylamin, $g\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, wird aus dem Chloräther bei fünfständigem Erwärmen mit 2 Mol. Dimethylamin in Benzollösung auf 100° als wasserklare, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von durchdringendem, wenig angenehmem Geruch gewonnen, die unter 7 mm bei 99—103° siedet.

0.1482 g Sbst.: 0.3877 g CO_2 , 0.1785 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ON}$. Ber. C 71.64, H 13.43.

Gef. » 71.35, » 13.47.

Erwärmt man sie mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure einen Tag lang im Rohr in der Wasserbad-Kanone, so findet ohne

¹⁾ C. r. 138, 1609 [1904].

²⁾ Amylreste, die aus dem gewöhnlichen (Gärungs)-Amylalkohol stammen und bekanntlich ein Gemenge von $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2$ darstellen, möchte ich vorschlagen, mit dem Präfix »g« zu bezeichnen. Für notwendig halte ich eine solche Bezeichnung da, wo im selben Molekül noch andere (z. B. normale) Amylreste vorkommen, für wünschenswert auch in allen anderen Fällen, sobald die Herkunft des betreffenden Amylrestes aus dem gewöhnlichen Amylalkohol feststeht. Sicher wird sich dadurch mehr Eindeutigkeit in den oft unklaren Angaben über »amylnhaltige« Verbindungen erzielen lassen.

v. Braun.

³⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 156 [1905].

⁴⁾ Vergl. A. 382, 1 [1911].

Dunkelfärbung und Verharzung eine Auflösung der Ätherbindung statt; man entfernt das gebildete η -Amylchlorid durch Ausäthern und dampft ein, wobei das schneeweiße Chlorhydrat des ε -Chloramyl-dimethyl-amins, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, HCl , zurückbleibt; es ist genau so hygroskopisch, wie das isomere, schon vor Jahren von Merling¹⁾ aus δ, ε -Pentenyl-dimethyl-amin und Salzsäure erhaltene δ -gechlornte Salz $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, HCl , und liefert, wie dieses, ein nicht gut krystallisierendes, lange ölig bleibendes Platinsalz, dagegen ein schön krystallisiertes Goldsalz vom Schmp. 64—65°.

0.1811 g Sbst.: 0.1151 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.1766 g Sbst.: 0.0712 g Au.
 $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NCl}_3$ Au. Ber. C 17.25, H 3.47, Au 40.45.
 Gef. » 17.34, » 3.58, » 40.32.

Das in der Kälte aus dem Salz in Freiheit gesetzte Chloramyl-dimethyl-amin ist, wenn man eine Erwärmung vermeidet, soweit beständig, daß es sich ohne gleichzeitige intramolekulare Änderungen glatt mit Jodmethyl verbindet. Man läßt die Vereinigung bei Gegenwart etwa der gleichen Menge Äther vor sich gehen und krystallisiert das sich allmählich abscheidende quartäre Jodid aus Methylalkohol, der es in der Kälte ziemlich schwer löst, um. Es schmilzt bei 134°.

0.2356 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 749 mm). — 0.1813 g Sbst.: 0.2351 g $\text{AgCl} + \text{AgJ}$.

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NClJ}$. Ber. N 4.81. Gef. N 4.61.

Ber. $\text{AgCl} + \text{AgJ}$ 0.2352 g. Gef. $\text{AgCl} + \text{AgJ}$ 0.2351 g.

Setzt man es mit Silberoxyd um, dampft das Filtrat von den Silberverbindungen ein und destilliert, so erhält man im Destillat neben einem säurelöslichen, basischen Anteil auch ein säureunlösliches Öl, das ähnlich (um 100°) wie das auf S. 91 erwähnte Produkt der Chlorphosphor-Einwirkung siedet, einen ganz ähnlichen Geruch zeigt, sich aber bei der Analyse chlorärmer als das zu erwartende Pentenylchlorid $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$ erweist: es wird offenbar neben dem Jod auch das nicht ionisierte Chlor, selbst beim schnellen Arbeiten, in geringem Maße vom Silberoxyd angegriffen; da bei der entsprechenden Bromverbindung die analoge Veränderung in noch höherem Maße zu erwarten war, haben wir von einer Übertragung der Versuchsreihe auf das Bromamyl-dimethyl-amin Abstand genommen und uns für unsere orientierenden Versuche mit dem Produkt begnügt, das wir in kleiner Menge aus dem niedrigst siedenden Anteil der auf S. 91 beschriebenen Bromphosphor-Einwirkung herausfraktionieren konnten. Wtr stellten fest, daß das nahezu reine Pentenylbromid, dessen Siede-

¹⁾ A. 264, 315 [1891].

punkt um 110° lag und bei dessen Analyse wir statt 53.7 % Br 51.2 % Br fanden, abweichend vom Allylbromid einen an die gesättigten Bromide erinnernden süßlichen und nicht scharfen Geruch besitzt und die Schleimhäute der Augen nicht angreift; daß es, abweichend vom Allyl- und Cinnamylbromid, mit Wasser auf 100° erwärmt werden kann, ohne beträchtlichere Mengen Bromwasserstoff hydrolytisch abzuspalten, daß es bedeutend weniger energisch als diese zwei Bromide sich an tertiäre Basen, wie Triäthylamin und Pyridin, addiert und endlich, daß, wenn es mit 1 Atom Magnesium in Äther umgesetzt wird, nur ein kleiner Bruchteil des Metalls (etwa 15—20 %) unangegriffen bleibt, ein Zeichen dafür, daß die vorwiegend synthetische Wirkung des Magnesiums, wie sie bei den vorerwähnten Bromiden zum Vorschein kommt,¹⁾ hier vor der gewöhnlichen normalen Grignardierung zurücktritt. Stofflich konnten wir das Eintreten der Grignardierung an der sehr geringen Menge unseres Pentenylbromids, über die wir verfügten, nicht genau beweisen, wohl aber gelang es uns, den Wahrscheinlichkeitsbeweis auf einem kleinen Umwege zu erbringen. Wie vor mehreren Jahren gezeigt wurde, reagieren Tribromide, die von den drei Atomen Brom zwei im Molekül benachbart zu einander enthalten, mit Magnesium so, daß diese zwei Atome Brom unter Bildung einer Kohlenstoffdoppelbindung austreten, während das dritte grignardiert wird, und zwar findet der Bromaustritt wahrscheinlich zuerst statt. Diese beim 1.4.5-Tribrom-hexan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ ¹⁾, und 1.3.4-Tribrom-butan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ ²⁾, experimentell durchgeführte Umsetzung beweist eigentlich schon zur Genüge, daß eine weiter als in β - γ -Stellung zum Brom befindliche Doppelbindung das Brom nicht wesentlich von der normalen Reaktion mit Magnesium abdrängt, denn aus den beiden Tribromiden wurden mit Magnesium die Verbindungen $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ und $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ erhalten. Der Vollständigkeit halber führten wir noch die Umsetzung mit dem 1.4.5-Tribrom-pentan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}$, aus und kamen zu einem ganz analogen Resultat.

Zum Ausgangspunkt für die Synthese des 1.4.5-Tribrom-pentans wählten wir ganz ähnlich wie beim 1.3.4-Tribrom-butan das quartäre ε -Phenoxyamyl-trimethyl-ammoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, welches sich leicht aus ε -Phenoxyamyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{J}$, und Trimethylamin bildet und nach der Umwandlung in das zugehörige Hydroxyd beim Destillieren zu 60 % in Methylalkohol und

¹⁾ J. v. Braun und W. Sobceki, B. 44, 1039 [1911].

²⁾ J. v. Braun und H. Deutsch, B. 44, 3699 [1911].

Phenoxyamyl-dimethyl-amin, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CH_3)_2$, und zu 40% in Trimethylamin, Wasser und ϵ -Phenoxyamylen, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_5 \cdot CH:CH_2$, zerfällt¹⁾. Der neue ungesättigte Äther siedet nach Abtrennung vom säurelöslichen Phenoxyamyl-dimethyl-amin (das nach der Addition von Jodmethyl wieder zur Reaktion verwendet werden kann) fast der Gesamtmenge nach unter 13 mm bei 109—111° und stellt eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit dar.

0.2181 g Sbst.: 0.6494 g CO_2 , 0.1720 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O$. Ber. C 81.48. H 8.63.

Gef. » 81.20, » 8.82.

$d_4^{20} = 0.9464$, $n_D^{29} = 1.50$ g. Mol.-Ref. 51.02 [$C_{11}H_{14}O$ Ber. 50.74].

Das durch Aufnahme von 2 Atomen Brom entstehende Dibromid, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, ist ölig und siedet, jedoch unter Dunkelfärbung und geringer Zersetzung, bei 12 mm zwischen 190° und 205°. Erhitzt man es mit der vierfachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure, so tritt zwar nach 50 Stunden eine partielle Verharzung ein, ein Teil der Phenoxygruppen entzieht sich aber noch der Verseifung. Sie ist erst nach 90 Stunden vollständig, wobei aber natürlich ein weiterer Teil des Reaktionsproduktes verharzt. Man verdünnt mit Wasser, zieht mit Äther aus, entfernt das Phenol durch Waschen mit Alkali, trocknet und fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf geht das 1.4.5-Tribrom-pentan unter 12 mm bei 125—135° über. Beim nochmaligen Fraktionieren destilliert das meiste unter 11 mm bei 128—132°. Die Ausbeute beträgt 34 % dnr Theorie.

0.5110 g Sbst.: 0.3567 g CO_2 , 0.1384 g H_2O . — 0.2605 g Sbst.: 0.4715 g AgBr.

$C_5H_9Br_3$. Ber. C 19.41, H 2.91, Br 77.67.

Gef. » 19.04, » 3.03, » 77.05.

Das Tribrom-pentan stellt eine schwere Flüssigkeit von angenehmem, würzigem Geruch, die sich bei Zimmertemperatur gut hält und nur allmählich färbt. Sie wird für eine Reihe von Umsetzungen ein wertvolles Ausgangsmaterial bilden, falls es gelingen sollte, sie in etwas einfacherer Weise und in größeren Mengen zu gewinnen²⁾.

Beim Behandeln mit Magnesium in ätherischer Lösung verbraucht das Tribrompentan etwas mehr als zwei Atome Metall und bildet vorwiegend die ungesättigte Verbindung $BrMg \cdot (CH_2)_5 \cdot CH:CH_2$. Denn wenn man Kohlendioxyd einwirken läßt und das saure Produkt der Reaktion in der üblichen Weise isoliert, so erweist es sich als

¹⁾ J. v. Braun, A. 382, 1 [1911].

²⁾ Versuche, das Tribrompentan aus dem leicht zugänglichen 1.5-Dibrom-pentan durch weitere Bromierung zu erhalten, haben bislang noch kein befriedigendes Resultat geliefert, sollen aber fortgesetzt werden.

die reine, bei 202—204° siedende, von Fichter und Langguth¹⁾ bereits beschriebene Hexen-(6)-carbonsäure-(1), $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$.

0.1385 g Sbst.: 0.3202 CO_2 , 0.1116 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 63.05, » 8.95.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung konnten wir aus ihr leicht die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 98° schmelzende Glutarsäure isolieren.

Man kann demnach zusammenfassend sagen, daß die charakteristischen, chemischen Merkmale des Allylbromids beim Pentenylbromid bereits fehlen.

Breslau, Anfang Oktober 1917.

7. J. v. Braun: Die relative Festigkeit cyclischer Basen. V²⁾.

[Aus dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1917.)

Die beiden Reihen, welche die relative Festigkeit stickstoffhaltiger Ringe gegenüber der Aufspaltung durch Bromcyan und nach der Methode von Hofmann zum Ausdruck bringen, sind miteinander kongruent. Nur über einen Punkt bestand, soweit es sich um die bekannteren Ringsysteme handelt, noch Unklarheit: es war noch nicht ermittelt, wo der hydrierte Indolring, der bei der Hofmannschen Aufspaltung sich als besonders fest gebaut erweist, in der Bromcyan-Reihe untergebracht werden muß. Eine nähere Untersuchung dieser Frage bot namentlich deshalb besonderes Interesse, weil meine früheren ganz flüchtigen Versuche dafür zu sprechen schienen, daß der Dihydroindolring von Bromcyan verhältnismäßig leicht auseinander gerissen wird, hier also eine Diskrepanz zwischen den beiden Reihen vorzuliegen schien. Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben diese Vermutung bestätigt: es hat sich gezeigt, daß Bromcyan das ringförmige Gefüge des Dihydroindols nicht nur leichter als das Gefüge des Piperidins, sondern sogar noch etwas leichter als den Pyrro-

¹⁾ B. 30, 2051 [1897].

²⁾ Frühere Mitteilungen: B. 42, 2219 [1909]; 44, 1252 [1911]; 49, 2624, 2629 [1916].