

die reine, bei 202–204° siedende, von Fichter und Langguth<sup>1)</sup> 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  $\text{CO}_2$ , 0.1116 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . 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. V<sup>2)</sup>.

[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-

<sup>1)</sup> B. 30, 2051 [1897].

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

Indinkern aufreißt, so daß die bemerkenswerte Übereinstimmung der beiden Reihen, die nunmehr folgende Gestalt annehmen:

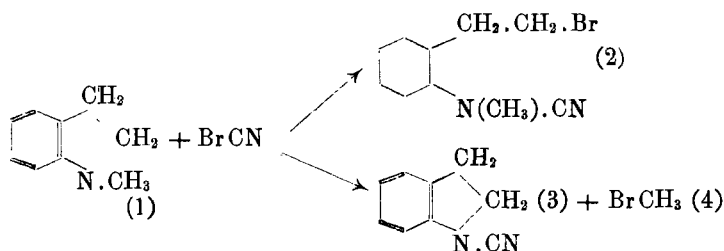
BrCN:	Tetrahydro- isochinolin Dihydroisindol	Dihydro- indol	Pyrrolidin	Piperidin	Tetrahydro- chinolin
Hof- mann:	Tetrahydro- isochinolin	Dihydro- isindol	Pyrrolidin	Piperidin	Tetrahydro- chinolin Dihydro-indol

in diesem einen Punkt in der Tat durchbrochen wird.

Die Untersuchung wurde mit dem *N*-Methyl-dihydroindol durchgeführt, wobei ähnlich verfahren wurde, wie in früheren Fällen, z. B. bei der Feststellung der relativen Ringfestigkeit des Pyrrolidins<sup>1)</sup>.

Setzt man zu Methyl-dihydroindol Bromcyan (die gleiche Gewichtsmenge), so findet allmähliche Erwärmung statt, und wenn man nicht aufmerksam einer weiteren Temperatursteigerung durch vorübergehendes Eintauchen in Eiswasser vorbeugt, so kann leicht Verharzung eintreten. Diese läßt sich sicher vermeiden, wenn man von vornherein nicht allzuviel (etwa das gleiche Volumen) Äther zusetzt: die Reaktion verläuft dann langsam unter schwacher Erwärmung und ist nach 12-stündigem Stehen beendet; die Flüssigkeit färbt sich dabei erst gelb, dann grünlich, schließlich rotbraun.

Der Verlauf der Umsetzung wird durch das Schema:



wiedergegeben; es werden also drei Produkte gebildet, von denen (2) und (4) zum Teil mit noch unveränderter Ausgangsbasis (1) zu quartären Bromiden zusammentreten. Das Gemenge dieser quartären Bromide fällt auf Zusatz einer genügenden Menge Äther zur Reaktionsmasse als dickes, rötliches Öl aus. Es besteht zum größten Teil aus einem in Wasser und in kaltem Alkohol spielend leicht löslichen öligen Produkt, zum weit geringeren aus einem in Alkohol schwerer löslichen Körper, der sich durch sorgfältiges Zerreiben mit wenig Alkohol rein herausarbeiten läßt, bei 195–197° unter Gasentwicklung

<sup>1)</sup> B. 44, 1252 [1911.]

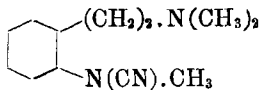
schmilzt und sich als Brommethylat des Methyl-dihydroindols erweist.

0.1309 g Sbst.: 0.1065 g AgBr.

$C_{10}H_{14}NBr$ . Ber. Br 85.08. Gef. Br 34.62.

Sein Begleiter ließ sich, ebensowenig wie dies früher in analogen Fällen möglich war, rein fassen: nur aus dem relativ sehr hohen N-Gehalt und der relativ sehr geringen Menge Brom kann geschlossen werden, daß in ihm das Produkt der Vereinigung von (2) und (1) vorliegt.

Das ätherische Filtrat der quartären Brommethylate gibt beim Durchschütteln mit verdünnter Säure nur Spuren von unveränderter Ausgangsbasis an die Säure ab; beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein nicht destillierbares, bromhaltiges Öl, dessen zwei Bestandteile: das *N*-Cyan-dihydroindol (3) und das  $\omega$ -Bromäthyl-cyan-methylanilin (2) wie in früheren Fällen getrennt werden können, wenn man in dem gebromten Körper das Brom gegen einen basischen Rest austauscht. Mit konzentriertem benzolischem Dimethylamin findet schon in der Kälte eine Umsetzung statt, die man durch zweistündiges Erwärmen auf 70° im Rohr zu Ende führt. Verdünnte Säure entzieht der von einem Krystallbrei erfüllten Flüssigkeit neben überschüssigem Dimethylamin das  $\omega$ -Dimethylaminoäthyl-cyan-methylanilin:



während das Cyanid des Dihydroindols im Benzol gelöst bleibt. Es siedet unter 23 mm bei 164—168° als gelblich gefärbte Flüssigkeit von charakteristischem, an die anderen Cyanamide erinnerndem Geruch,

0.1402 g Sbst.: 0.3871 g  $\text{CO}_2$ , 0.730 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_9H_8N_2$ . Ber. C 75.00, H 5.55,

Gef. » 75.31, » 5.78,

und wird bei 4-stündigem Kochen mit 20-proz. Salzsäure glatt zum Dihydro-indol selbst verseift; dieses ließ sich leicht durch sein in kaltem Alkohol schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 172° und durch die bei 133° schmelzende Benzolsulfoverbindung<sup>1)</sup> charakterisieren.

Das basische Produkt der Dimethylamin-Umsetzung wird aus der sauren Lösung mit Alkali als ein nicht erstarrendes Öl in Freiheit gesetzt, das unter 16 mm bei 175—178° siedet, hellgelb gefärbt ist und sich — namentlich in alkoholischer Lösung — durch hellgrüne Fluorescenz auszeichnet.

<sup>1)</sup> Vergl. J. v. Braun und W. Sobceki, B. 44, 2158 [1911].

0.1551 g Sbst.: 0.4048 g CO<sub>2</sub>, 0.1215 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 70.94, H 8.37.

Gef. » 71.18, » 8.70.

Das Pikrat fällt in Äther als ein bald erstarrendes Öl aus, ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in schönen, zarten Nadeln, die bei 140° sintern und bei 142° schmelzen. — Das Platinsalz ist erst ölig, erstarrt aber bald zu einer roten Krystallmasse vom Schmp. 144°.

0.1011 g Sbst.: 0.0241 g Pt.

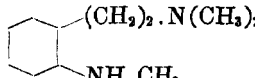
C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 23.89. Gef. Pt 23.84.

Das Jodmethylat endlich bildet sich sehr energisch, wird leicht von warmem, schwer von kaltem Alkohol aufgenommen und verflüssigt sich bei 170°.

0.1108 g Sbst.: 0.0759 g AgJ.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>J. Ber. J 36.64. Gef. J 37.02.

Erwärmt man die Base mit der vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure 4 Stunden auf 150°, so wird sie quantitativ zum ω-Di-

methylaminoäthyl-methyl-anilin, , ver-

seift. Dieses stellt eine fast geruchlose, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die nicht mehr die Fluorescenz des Cyankörpers zeigt und unter 15 mm konstant bei 138—139° siedet.

0.1275 g Sbst.: 0.3441 g CO<sub>2</sub>, 0.1183 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.16, H 10.11.

Gef. » 73.61, » 10.31.

Das Pikrat löst sich schwer in Alkohol und schmilzt bei 165—166°, das Platinsalz pflegt sich erst beim Reiben der Gefäßwände plötzlich als gebroter, in heißem Wasser etwas löslicher Krystallbrei vom Schmp. 218° abzuscheiden und ist der Analyse zufolge wasserhaltig.

0.1239 g Sbst.: 0.0383 g Pt.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Pt 31.24. Gef. Pt 31.17.

Phenylsenföl vereinigt sich mit der Base unter Erwärmung zum entsprechenden Thioharnstoff, der sich schwer in Äther, fast gar nicht in Petroläther löst und nach der Reinigung bei 110° schmilzt. Salpetrige Säure endlich führt zur Bildung eines säurelöslichen Nitrosoderivats, das mit Alkali aus der sauren Lösung als nicht erstarrendes gelbes Öl in Freiheit gesetzt und zur Charakteristik in das Pikrat verwandelt wurde: dieses ist zum Unterschied vom Pikrat des Dimethylaminoäthyl-methyl-anilins in Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 139°.

0.1526 g Sbst.: 25.8 ccm N (16°, 752 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>. Ber. N 19.27. Gef. N 19.49.

Was die Mengenverhältnisse bei der Umsetzung des Methyl-dihydroindols mit Bromcyan anbelangt, so entspricht die Quantität

des Cyan-dihydroindols ca. 27 %, die Quantität des Dimethylamino-äthyl-cyan-methyl-anilins ca. 40 % der in Reaktion getretenen Ausgangsbasis; etwas über 30 % des primären bromhaltigen Aufspaltungsprodukts sind in Form des quartären ätherunlöslichen Produkts vorhanden, so daß Entmethylierung und Aufspaltung sich ihrem Umfang nach annähernd wie 3:7 verhalten, während *N*-Methyl-tetrahydrochinolin und *N*-Methyl-piperidin vollständig entmethyliert werden, und *N*-Methyl-pyrrolidin — wie sich zunächst allerdings nur aus den für Tropan gefundenen Zahlen<sup>1)</sup> entnehmen läßt — nicht ganz zur Hälfte aufgespalten und etwas mehr als zur Hälfte entmethyliert wird.

Der Dihydro-indol-Ring ist also dem Bromcyan gegenüber zweifellos weniger widerstandsfähig als die drei vorerwähnten Ringsysteme.

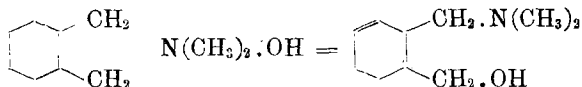
Breslau, Anfang Oktober 1917.

### 8. J. v. Braun und Z. Köhler: Oxybasen und homologe Choline. II<sup>2)</sup>.

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

(Eingegangen am 9. Oktober 1917.)

Dimethyl-piperidinium- und Dimethyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd erleiden bekanntlich bei höherer Temperatur eine vollständige Ringöffnung. Wenn nun der Dihydro-isoindol-Ring tatsächlich, wie die Versuche des einen von uns gezeigt haben<sup>3)</sup>, eine Festigkeit besitzt, die zwischen der Ringfestigkeit des Piperidins und Tetrahydro-isochinolins liegt, dann muß das Dimethyl-dihydroisindoliumhydroxyd bei höherer Temperatur unbedingt auch eine Ringöffnung erleiden, die zum mindesten sehr weitgehend sein wird, und die — wegen der strukturellen Eigenart des Dihydro-isoindols — nicht wie bei den eingangs erwähnten Verbindungen zu einer ungesättigten Base, sondern zu einer Oxybase führen wird:



Die bisherigen Feststellungen schienen dieser Folgerung zu widersprechen: denn Fränkel, welcher das Dimethyl-dihydroisindolium-

<sup>1)</sup> B. 44, 1252 [1911].

<sup>2)</sup> I. Mitteilung: B. 49, 966 [1916].

<sup>3)</sup> J. v. Braun, B. 49, 2629 [1916].