

0.1947 g Sbst.: 0.4782 g CO₂, 0.1424 g H₂O. — 0.1143 g Sbst.: 9.2 ccm N (27°, 760 mm).

C₁₈H₂₇ON₂Cl. Ber. C 66.95, H 8.12, N 8.68.
Gef. » 67.0, » 8.2, » 8.7.

Diese Untersuchung ist mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt worden.

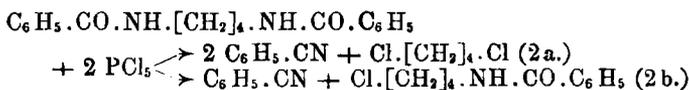
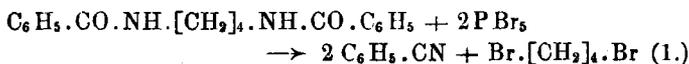
389. Julius v. Braun und Georg Lemke: Synthese von Halogen-Verbindungen der Butan-Reihe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

Nachdem die 1.5-Dihalogenverbindungen der Pentan-Reihe dank der Leichtzugänglichkeit des Piperidins durch Anwendung der Braunschen Halogenphosphor-Methode auch zu leicht zugänglichen Verbindungen gemacht worden waren, hat sich der eine von uns wiederholt bemüht, auch für die Gewinnung der analogen Butan-Derivate einen gut gangbaren Weg zu finden. Von einer Verwendung des außerordentlich schwer zugänglichen Pyrrolidins als Ausgangsmaterial mußte natürlich abgesehen werden; eine gewisse, wenn auch kostspielige und umständliche Lösung ließ sich aber finden unter Benutzung von Trimethylenbromid als Ausgangspunkt, das sich sukzessive in C₆H₅O.[CH₂]₃.Br, C₆H₅O.[CH₂]₃.CN, C₆H₅O.[CH₂]₄.NH₂, C₆H₅O.[CH₂]₄.NH.CO.C₆H₅, C₆H₅O.[CH₂]₄.Br und endlich in Br.[CH₂]₄.Br überführen ließ¹⁾.

Die neuerdings bewerkstelligte Hydrierung des Phenols zu Cyclohexanol erweckte in uns die Hoffnung, daß vielleicht dieser letztere Stoff ein bequemes Ausgangsmaterial für die Darstellung der 1.4-Dihalogenderivate des Butans bieten würde: denn Cyclohexanol läßt sich bekanntlich glatt zur Adipinsäure oxydieren, und diese kann man über ihr Amid zum 1.4-Diaminobutan abbauen. Die Frage war nur, ob dessen Benzoylverbindung im Sinne der Gleichungen:



1) B. 39, 4357 [1906].

sich ähnlich würde umformen lassen, wie dies die Benzoylderivate des 1.5-Pentamethylendiamins und seiner Homologen mit längerer Kohlenstoffkette tun; denn nachdem loc. cit. gezeigt worden war, daß im Benzoylderivat des Äthylendiamins die Reaktion — vermutlich wegen der zu großen räumlichen Nähe der reagierenden Gruppen — einen sehr unerfreulichen Verlauf nimmt und zu einer weitgehenden Verharzung führt, ließ sich nicht bestimmt sagen, ob in einem 1.4-Diamin die Entfernung schon eine genügend große sein würde, um jede der beiden benzoilylierten Aminogruppen normal reagieren zu lassen.

Die von uns ausgeführten Versuche zeigten, daß unsere Befürchtung, die Reaktion könne dieselbe unerfreuliche Bahn wie beim Äthylendiamin einschlagen, unbegründet war; im Gegenteil, die durch die oben angeführten Gleichungen ausgedrückten Reaktionen lassen sich ohne jede Komplikation durchführen, und da auch das Diamino-butan gerade in Form seiner für die Reaktion notwendigen Benzoylverbindung recht leicht und bequem zu fassen ist, so ist nunmehr tatsächlich ein Weg gefunden, der ohne besondere Schwierigkeiten und in größerem Umfange die Chlor- und Bromverbindungen des Butans zugänglich macht: damit ist eine empfindliche Lücke im Bereiche der aliphatischen Halogenderivate ausgefüllt, und es erscheint möglich, zahlreiche Synthesen und Umsetzungen, wie sie z. B. für die Pentamethylenverbindungen durchgeführt worden sind, auch für die Tetramethylenverbindungen durchzuführen.

Einige solcher Umsetzungen haben wir im Anschluß an die Darstellung einer größeren Menge 1.4-Dibrom-butan, 1.4-Dichlor-butan und *N*- δ -Chlorbutyl-benzamid bereits bewerkstelligt. Zunächst interessierte uns die Frage der Umwandlung des 1.4-Dibrom-butans in bromreichere Verbindungen. Beim 1.5-Dibrom-pentan konnte unlängst¹⁾ gezeigt werden, daß die Einführung des dritten Bromatoms ganz ähnlich, wie das bei Monobromiden schon bekannt war, mit einer Atomverschiebung verknüpft ist und zu 1.3.4-Tribrom-pentan führt. Genau so verhält sich das 1.4-Dibrom-butan: es liefert in ausgezeichneter Ausbeute (fast 70% d. Th.) ein einheitliches Tribromid, dessen sorgfältige Untersuchung es als 1.2.3-Tribrom-butan charakterisieren ließ und das nunmehr auch leicht gewonnen werden kann. Bromiert man energischer, so kann man unschwer das feste 1.2.3.4-Tetramethylenverbindungen durchzuführen.

1) B. 52. 1713 [1919].

facher zu gewinnen ist als durch pyrogenen Zerfall von Amylalkohol zu Butadien und Brom-Anlagerung an das letztere¹⁾).

Eine weitere Reihe von Versuchen hatte zum Gegenstand eine Frage, die früher schon in der Pentamethylen-Reihe unser Interesse erweckt hatte und an das vorhin bei den Benzoylverbindungen der Diamine erörterte Problem erinnert: Reaktionen, welche in disubstituierten Verbindungen $X.[CH_2]_n.Y$ unter Beteiligung von X oder Y an sich zu erwarten wären, finden wohl statt, wenn $n=5$ oder noch größer ist, bleiben aber in der Äthylen- und Trimethylen-Reihe offenbar aus sterischen Gründen aus. So eignet sich ϵ -Chloramyl-benzamid, $Cl.[CH_2]_5.NH.CO.C_6H_5$, sehr wohl zur Friedel-Craftsschen Reaktion, während Acylderivate des β -Chlor- (oder Brom-) äthyl- und γ -Chlor-propyl-amins es nicht tun²⁾; so reagiert Äthylenbromid mit Saccharin-natrium nur einseitig³⁾, während höhere Dibromide, unveröffentlichten Versuchen des einen von uns zufolge, glatt mit zwei Molekülen Saccharin-natrium in Reaktion treten. Etwas Umgekehrtes und zunächst noch Rätselhaftes bieten tertiär-primäre Diamine $R_2N.[CH_2]_n.NH_2$: in der Pentamethylen-Reihe verhalten sie sich so, als ob sie gar keine primäre Aminogruppe enthielten, ziehen an der Luft kein Wasser und kein Kohlendioxyd an, reagieren auch nicht mit salpêtriger Säure⁴⁾, während das *asymm.* Diäthyl-äthylendiamin ein normales Verhalten zeigt. Die zwischen den Pentamethylen- und den niederen Verbindungen noch klaffende Lücke konnten wir nunmehr ausfüllen. Wir fanden, daß bezüglich der Friedel-Craftsschen Reaktion *N*- δ -Chlorbutyl-benzamid sich wie *N*- ϵ -Chloramyl-benzamid verhält, die scharfe Grenze zwischen Reaktionsfähigkeit und Unfähigkeit zur Reaktion also zwischen den δ -Halogen-acylamino-Verbindungen und den γ -Verbindungen liegt; daß für solche Reaktionen, wie Kondensation mit Saccharin-natrium nicht nur das 1.4-Dibrom-butan, sondern auch schon das Trimethylenbromid die beiderseitige Reaktionsfähigkeit zeigt, hier also der Schnitt zwischen β - und γ -Dihalogenverbindungen zu liegen kommt; und endlich stellten wir fest, daß dasselbe merkwürdige Verhalten, das die Basen $R_2N.[CH_2]_5.NH_2$ zeigen, auch beim luftbeständigen, gegen salpetrige Säure indifferenten *N,N*-Diäthylputrescin, $(C_2H_5)_2N.[CH_2]_4.NH_2$, zum Vorschein kommt; wir glauben dafür keine andere Erklärung zu finden, als daß die Alkyl-

¹⁾ Thiele, A. 308, 333 [1899].

²⁾ B. 43, 2837 [1910].

³⁾ Eckenroth und Körperpen, B. 29, 1048 [1896].

⁴⁾ B. 43, 2864 [1910].

reste des tertiären Stickstoffs infolge räumlicher Nachbarschaft die primäre Aminogruppe an der Entfaltung ihrer Eigenschaften hindern, so schwer es einstweilen auch ist, sich Einzelheiten dieses Gedankens plausibel zu machen.

Beschreibung der Versuche.

Für die Darstellung der

Adipinsäure

aus Cyclohexanol im Laboratoriumsversuch eignet sich wohl am besten Kaliumpermanganat, das schon von Mannich und Hancu¹⁾ zu diesem Zweck benutzt worden ist. Nur fanden wir es bequemer, um mit geringeren Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, das Permanganat nicht gelöst anzuwenden, sondern fest in kleinen Portionen nach Maßgabe des Verbrauchs zu einer turbinierten Mischung von Cyclohexanol und wäßriger Soda-Lösung zuzufügen. Sorgt man durch Kühlung dafür, daß die Temperatur zwischen 15° und 30° bleibt, so erhält man aus 60 g Cyclohexanol, 120 g kryst. Soda, 500 g Wasser und 270 g Permanganat nach dem Absaugen von Braunstein und Versetzen des Filtrats mit 120 g konz. Salzsäure 61 g = 70% reine bei 151° schmelzende Adipinsäure²⁾. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur, ebenso aber auch durch deren Herabsetzung wird die Ausbeute bedeutend schlechter.

N,N'-Dibenzoyl-[1.4-diamino-butan] (*symm.* Dibenzoyl-putrescin).

Das Amid der Adipinsäure bereiteten wir durch Übergießen der Säure (1 Mol.) mit 3 Mol. Thionylchlorid, Stehenlassen bis zur völligen Auflösung (wozu rd. 48 Stdn. nötig waren), Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids bei 30° im Vakuum, und Eintragen des dunkel gefärbten Rückstandes in konz. eisgekühltes Ammoniak, wobei das Amid in genügender Reinheit und mit einer Ausbeute von 90% gewonnen wurde. Um es nach Hofmann abzubauen, wurde es (100 g) ähnlich der Vorschrift des D. R. P. 232072³⁾ in eine aus 220 g Brom, 690 g 33-proz. Natronlauge und 800 g Eis bereitete Lösung eingetragen, wobei es sich

¹⁾ B. 41, 575 [1908].

²⁾ Im Filtrat ist namentlich Bernsteinsäure enthalten, die nach dem Eindampfen und Erwärmen des Rückstandes mit salzsäurehaltigem Alkohol in Form des Äthylesters gut isoliert werden kann.

³⁾ Frdl. 10, 106.

unter Erwärmung auflöste. Nach Vervollständigung der Umsetzung durch 3-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade wurde abgekühlt, wenn nötig filtriert und — ohne vorherige Isolierung des Tetramethyldiamins — nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das als körniges Pulver abgeschiedene Benzoylprodukt kann wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol außerordentlich leicht gereinigt werden. Schmp. 176—177°, Ausbeute 118 g = 60% d. Th.

1.4-Dibrom-butan.

Schmilzt man das *N,N'*-Dibenzoyl-putrescin (1 Mol.) mit 2 Mol. Phosphorpentabromid über einem kleinen Flämmchen und destilliert im Vakuum, so verflüchtigt sich das meiste bei 85—100°; wenn sich im Hals des Destillierkolbens feine Kristalle abzusetzen beginnen (die Temperatur ist dann gewöhnlich auf 150° gestiegen), unterbricht man die Destillation, gießt das Destillat, wie dies für ähnliche Fälle schon früher angegeben war, in so viel Eiswasser, daß aus dem Phosphoroxymbromid 48-proz. Bromwasserstoffsäure entsteht, kocht zur Verseifung des Benzoylnitrils mehrere Stunden unter Rückfluß, äthert aus, wäscht mit Soda und fraktioniert: es geht fast ohne Verlauf unter 14 mm bei 80—82° 1.4-Dibrom-butan über, das völlig rein ist.

0.1806 g Stbst.: 0.1480 g CO₂, 0.0583 g H₂O. — 0.1715 g Stbst.: 0.2990 g AgBr.
 C₄H₈Br₂. Ber. C 22.24, H 3.72, Br 74.03.
 Gef. » 22.36, » 3.60, » 74.19.

Die Ausbeute beträgt 70% d. Th., d. h. man kann z. B. aus 250 g Dibenzoyl-putrescin, für die 230 g Adipinsäure nötig sind, fast 130 g Tetramethyldibromid darstellen.

1.4-Dichlor-butan und *N*- δ -Chlorbutyl-benzamid.

Die Darstellung des für weitere Zwecke im Vergleich zum 1.4-Dibrombutan viel weniger wertvollen 1.4-Dichlor-butans ist von uns bezüglich der optimalen Bedingungen der Ausbeute zunächst noch nicht genauer untersucht worden: es bildet sich neben *N*- δ -Chlorbutyl-benzamid, wenn man *N,N'*-Dibenzoyl-putrescin nach dem Verschmelzen mit Phosphorpen-tachlorid über einem kleinen Flämmchen der Destillation im Vakuum unterwirft; frei von Chlorbutyl-benzamid, aber unter ziemlich weitgehender Verharzung entsteht es, wenn die Destillation bei gewöhnlichem Druck ausgeführt wird; es wird sich also wahrscheinlich zur Darstellung empfehlen, einen mittleren Druck von ca. 400 mm zu wählen.

Was das *N*-Benzoyl- δ -chlorbutylamin betrifft, so stellten wir fest, daß selbst ein mehrere Stdn. langes Erwärmen auf 110—145° noch kaum eine Umsetzung im Sinne der Gleichung (2b) herbeiführt. Destilliert man im Vakuum der Volmer-Pumpe, gießt in Wasser und treibt Wasserdampf durch, so hinterbleibt neben Chlorbutyl-benzamid noch Dibenzoyl-putrescin zum Zeichen dafür, daß auch unter diesen Bedingungen ein Teil des

Bisimidchlorids, $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot [CH_2]_4 \cdot N:C(Cl) \cdot C_6H_5$, der Spaltung ganz entgeht. Wenn man aber die Destillation unter 3–4 mm Druck ausführt, so verflüchtigt sich die Hauptmenge, nachdem das Phosphoroxychlorid übergegangen ist, unter Hinterlassung eines dunklen Rückstandes bei 100–160°, und das Destillat hinterläßt nach dem Abtreiben des Benzonnitrils und Dichlor-butans mit Wasserdampf ein allmählich erstarrendes bräunliches Öl, welches frei von Dibenzoyl-putrescin ist und ziemlich reines *N*- δ -Chlorbutyl-benzamid darstellt (Ausbeute zwischen 40 und 45% d. Th.). Zur vollständigen Reinigung wird es auf Ton abgepreßt, in wenig Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Es zeigt dann den richtigen Schmp. 54–55°.

0.1090 g Sbst.: 0.0748 g Ag Cl.

$C_{11}H_{14}ONCl$. Ber. Cl 16.76. Gef. Cl 16.98.

1.2.3-Tribrom-butan.

Zur weiteren Bromierung des 1.4-Dibrom-butans wurde — wie beim 1.5-Dibrom-pentan — 1 Mol. Dibromid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 1 Mol. Brom und einer kleinen Menge Eisen versetzt und auf dem Wasserbad angewärmt: Nach kurzer Zeit trat sehr heftige Bromwasserstoff-Entwicklung ein, wobei auch noch Brom entwich. Um diesen Verlust zu kompensieren, erwies es sich nach einigen Vorversuchen zweckmäßig abzukühlen, noch einmal die Hälfte der ursprünglichen Menge Brom zuzugeben und wieder anzuwärmen. Nachdem die zweite Reaktion vorüber ist, gießt man in Wasser, äthert aus, wäscht mit Soda und fraktioniert: unter 14 mm Druck bekommt man bei 75–95° einen Vorlauf, der fast reines Ausgangsbromid darstellt (etwa 12%), bei 95–120° die Hauptmenge (70%) und einen kleinen Rückstand, der fast völlig erstarrt und sich als das weiter unten beschriebene hochschmelzende Butadien-tetrabromid erweist.

Die Hauptfraktion, die beim nochmaligen Destillieren fast völlig einheitlich bei 102–103° (14 mm) siedet, besitzt sehr genau die Zusammensetzung des 1.2.3-Tribrom-butans:

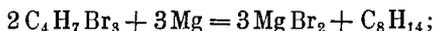
0.2100 g Sbst.: 0.4040 g Ag Br.

$C_4H_7Br_3$. Ber. Br 81.32. Gef. Br 81.87,

und ihr Siedepunkt, der gut mit dem Produkt der Brom-Anlagerung an Crotonylbromid, $Br \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ ¹⁾, übereinstimmt und tiefer als der des 1.3.4-Tribrom-butans liegt, ließ von vornherein erwarten, daß darin die Bromatome die Stellungen 1.2.3 einnehmen.

1) Charon, A. ch. [7] 17, 239 [1899].

Beweisen konnten wir diese Stellung durch Einwirkung von Magnesium. Behandelt man das Bromid in ätherischer Lösung mit Mg (2 At.-Gew.), so findet sehr energische Reaktion statt, wobei ein bedeutender Teil des Metalls unverbraucht zurückbleibt; die Hauptumsetzung geht in der Richtung:



ein viel geringerer Teil setzt sich um nach:



Leitet man dann Kohlendioxyd ein und verarbeitet in der üblichen Weise, so erhält man einerseits eine Säure $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und andererseits einen Kohlenwasserstoff, oder vielleicht ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen C_8H_{14} .

Die Säure entsteht in so geringer Ausbeute, daß aus 32 g Tribromid nur 0.7 g zu fassen waren; der Siedepunkt, der unter diesen Umständen natürlich nicht genau zu bestimmen war, lag gegen 180° .

0.1012 g Sbst.: 0.2240 g CO_2 , 0.0764 g H_2O .
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 59.97, H 8.06.
 Gef. » 60.39, » 8.30.

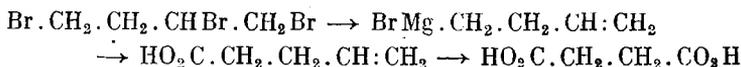
In Soda-Lösung wird Permanganat lebhaft entfärbt. Nach der Behandlung mit der für eine Doppelbindung berechneten Menge Permanganat, Abfiltrieren vom Braunstein, Einengen, Ansäuern und erschöpfendem Ausziehen mit Äther wurde eine halbflüssige, stark nach Essigsäure riechende Säure erhalten, die nach längerem Verweilen im Exsiccator über Kalk fest wurde, bei ca. 120° erweichte, sich bei 130° unter Kohlendioxyd-Entwicklung zersetzte, eine starke Schmelzpunktsdepression mit Malonsäure, dagegen keine Depression mit Isobernsteinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, ergab. Bernsteinsäure war augenscheinlich nicht vorhanden.

Der Kohlenwasserstoff, der mit Ätherdampf sehr erheblich flüchtig war, siedete (über Natrium getrocknet) bei $110-122^\circ$:

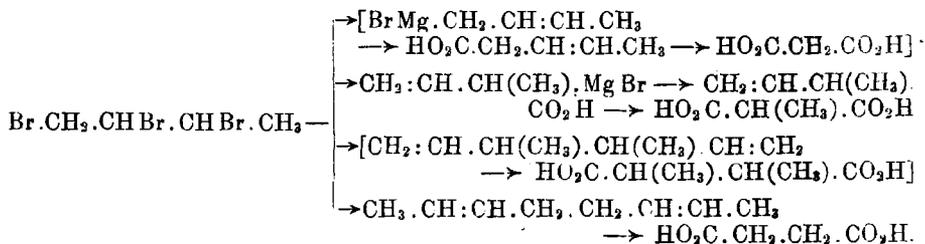
0.1181 g Sbst.: 0.3763 g CO_2 , 0.1370 g H_2O .
 C_8H_{14} . Ber. C 87.19, H 12.82,
 Gef. » 86.93, » 13.00,

wurde von Permanganat auch lebhaft angegriffen und ergab nach der Behandlung mit der für zwei Doppelbindungen berechneten Menge Permanganat und der üblichen Aufarbeitung eine halbflüssige Säure, die im Exsiccator allmählich fest wurde und sich als Bernsteinsäure identifizieren ließ. Adipinsäure war nicht nachzuweisen.

Der Verlauf der Grignardierung und des Abbaues ist also völlig verschieden von dem für 1.2.4-Tribrom-butan seinerzeit¹⁾ ermittelten, der im wesentlichen dem Schema:



folgt und läßt sich ungezwungen nur deuten, wenn die 1.2.3-Stellung der Bromatome zur Grundlage genommen wird:



1.2.3.4-Tetrabrom-butan.

Wenn man die Bromierung des 1.4-Dibrom-butans wie bei der Darstellung des Tribrom-butans vornimmt, aber jedesmal doppelt so viel Brom anwendet, so erhält man ein unter 14 mm bei 120 bis ca. 160° (Hauptmenge 130—150°) siedendes Reaktionsprodukt, dessen bei 130—138° siedende Fraktion im wesentlichen aus dem Tribromid besteht (ber. 81.32% Br, gef. 82.90%), während die Hauptfraktion 138—150° im wesentlichen 4 Atome Brom enthält (ber. 85.53% Br, gef. 86.58%). Diese nach dem Erkalten erstarrende Fraktion liefert nach dem Abpressen auf Ton in einer Ausbeute von 41% d. Th. das reine bei 117° schmelzende Tetrabromid des α, γ -Butadiens, das mit einem aus Butadien dargestellten Präparat identisch gefunden wurde.

Für die Laboratoriums-Darstellung des Butadiens und seines kristallisierten Tetrabromids gilt bekanntlich als beste Vorschrift die von Thiele²⁾, die in einer pyrogenen Zersetzung von Amylalkohol-Dämpfen beruht. Wir haben auf diesem Wege mehrfach das kristallisierte Tetrabrom-butan dargestellt, konnten aber aus je 1 kg Amylalkohol und 750 g Brom niemals mehr als 25 g Bromid (3%, bezogen auf das Brom) erhalten; es scheint uns — namentlich bei dem heutigen Preise des Amylalkohols —, als sei der Weg über das *N, N'*-Dibenzoyl-putrescin und das 1.4-Dibrom-butan etwas wohlfeiler und wohl auch bei einiger Übung bequemer.

¹⁾ J. v. Braun und H. Deutsch. B. 44, 3669 [1911].

²⁾ A. 308, 333 [1899].

N- δ -Chlorbutyl-benzamid, Benzol und Aluminiumchlorid.

Chlorbutyl-benzamid setzt sich in der Kälte mit Benzol (10-fache Menge), wenn man die dem Amid gleiche Menge Aluminiumchlorid zusetzt, nicht um, wohl aber erfolgt auf dem Wasserbade energische Chlorwasserstoff-Entwicklung. Das in der üblichen Weise nach etwa 5 Stdn. aufgearbeitete Reaktionsprodukt — das *N*-Benzoyl- δ -phenylbutylamin. $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ — ließ sich zwar (vermutlich wegen geringer Verunreinigungen) nicht zur völligen Krystallisation bringen, auch dann nicht, als durch Erwärmen mit etwas Diäthylamin und Ausziehen mit verd. Säure die geringen noch beigemengten Mengen Chlorverbindung entfernt worden waren, durch Verseifen mit Salzsäure im Rohr bei 120° ließ sich aber das bereits bekannte δ -Phenylbutylamin. $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$, leicht fassen. Es gab, rückwärts mit Benzoylchlorid behandelt, die bereits¹⁾ bekannte, reine, aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 83° krystallisierende Benzoylverbindung, mit Platinchlorwasserstoffsäure das gleichfalls schon bekannte Platinsalz vom Schmp. 206°:

0.1171 g Sbst.: 0.1465 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 0.0452 g Pt
 $C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt$. Ber. C 33.90, H 4.56, Pt 27.56,
 Gef. » 34.13, » 4.93, » 27.48.

während das noch nicht beschriebene zur weiteren Charakteristik dargestellte Chlorhydrat in Form luftbeständiger Blättchen vom Schmp 159° erhalten wurde.

0.1742 g Sbst.: 0.1330 g AgCl.
 $C_{10}H_{16}NCl$. Ber. Cl 19.10. Gef. Cl 18.90.

N,N-Diäthyl-tetramethylendiamin,
 $(C_2H_5)_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$.

Wenn man *N*- δ -Chlorbutyl-benzamid 10 Stdn. mit 2 Mol. Diäthylamin in der Wasserbad-Kanone erwärmt, den Rohrinhalt in verd. Salzsäure löst, von einem geringen Rückstand filtriert, die Lösung alkalisch macht und das Abgeschiedene nach dem Ausäthern und Trocknen fraktioniert, so verflüchtigt sich *asymm.* Diäthyl-benzoyl-putrescin, $(C_2H_5)_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, nach einem kleinen Vorlauf der Hauptsache nach in 90-proz. Ausbeute unter 13 mm bei 225—228°. Es stellt ein dickes, farbloses Öl dar, dessen Salze wenig Neigung zum Krystallisieren zeigen.

0.1807 g Sbst.: 0.4798 g CO₂, 0.1587 g H₂O.
 $C_{15}H_{24}ON_2$. Ber. C 72.82, H 9.82.
 Gef. » 72.44, » 9.38.

Nach dem Verseifen im Rohr mit konz. Salzsäure bei 120° wurde das *asymm.* Diäthyl-tetramethylendiamin als farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, die unter 13 mm bei 78—79° destillierte.

1) J. v. Braun. B. 43, 2837 [1910]

0.1239 g Sbst.: 0.3159 g CO₂, 0.1638 g H₂O.
 C₈H₂₀N₂. Ber. C 66.66, H 13.89.
 Gef. » 66.65, » 14.18.

Die neue Base ist in Wasser leicht löslich und an der Luft vollkommen beständig. Ihr in kaltem Alkohol schwer lösliches Pikrat stellt gelbe Nadeln vom Schmp. 157° dar. Das in heißem Wasser leicht lösliche Platinsalz krystallisiert in der Kälte in schönen, gelben Krystallen vom Schmp. 195° aus.

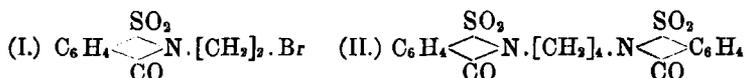
0.1246 g Sbst.: 0.960 g Pt.
 C₈H₂₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 37.10. Gef. Pt 36.92.

Mit salpetriger Säure tritt weder in der Kälte noch auf dem Wasserbade Umsetzung ein. Die zurückgewonnene Base konnte vollständig in das Diäthyl-putrescin-Dipikrat vom Schmp. 157° übergeführt werden.

0.1216 g Sbst.: 19.93 ccm N (24°, 745 mm).
 C₁₄H₂₁O₈N₄¹). Ber. N 15.01.
 C₂₀H₂₆O₁₄N₈. » » 18.61. Gef. N 18.47.

Disaccharyl-tri- und -tetramethylen.

In Ergänzung der Versuche von Eckenroth und Körpern (l. c.), welche aus Saccharin-natrium mit stark überschüssigem Äthylenbromid fast nur *N*-β-Bromäthyl-saccharin (I.) neben Spuren von α,β-Disaccharyl-äthan erhalten hatten, stellten wir fest, daß auch mit der berechneten Menge



Äthylenbromid die Reaktion, für deren Zustandekommen etwas Alkohol zu dem Gemisch von Saccharin-natrium und Bromid zugesetzt werden mußte, wenn man sie 3½ Stdn. im Rohr bei 170—180° verlaufen läßt, so gut wie ausschließlich *N*-β-Bromäthyl-saccharin liefert: 70% Äthylenbromid bleiben aber hierbei unangegriffen.

Trimethylenbromid liefert unter diesen Umständen mit 47% Ausbeute ein in Wasser und Alkohol unlösliches Produkt, das aus seiner heißen Chloroform-Lösung mit Alkohol als feinkrystallinisches Pulver vom Schmp. 196° gefällt werden kann, halogenfrei ist und sich als α,γ-Disaccharyl-propan erweist.

0.1232 g Sbst.: 7.6 ccm N (21°, 755 mm).
 C₁₇H₁₄O₈N₂S₂. Ber. N 6.9. Gef. N 7.12.

Das alkoholisch-wäßrige Filtrat enthält neben etwas unverändertem Trimethylenbromid in kleiner Menge eine bromhaltige, mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz, die vielleicht das

¹) Pikrat des Alkamins (C₂H₅)₂N.[CH₂]₄.OH.

N- γ -Brompropyl-saccharin darstellt, im Gegensatz zur Äthylverbindung aber offenbar nicht kristallisiert.

Ganz ähnlich dem Trimethylenbromid verhält sich das Tetramethylenbromid. Die Disaccharylverbindung (II.), die in 40% Aussbeute gefaßt werden konnte, stellt ein in Chloroform leicht, in Alkohol sehr schwer lösliches, feines Pulver vom Schmp. 204—206° dar.

0.1097 g Sbst.: 0.2076 g CO₂, 0.0402 g H₂O.
 C₁₈H₁₆O₆N₂S₂. Ber. C 51.40, H 3.84.
 Gef. » 51.62, » 4.10.

Das Filtrat davon enthält neben etwas unverbrauchtem Dibromid in kleiner Menge eine mit Wasserdampf nicht flüchtige, dickkölige, brom-haltige Verbindung, die vielleicht auch das Produkt der einseitigen Reaktion darstellt.

Sowohl das α , δ -Disaccharyl-butan als auch das α , γ -Disaccharyl-propan sind entsprechend allen bekannten *N*-Alkyl-saccharinen völlig geschmacklos.

390. Julius v. Braun und Georg Lemke: Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung (III.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

In der I. Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ wurde die Frage aufgeworfen, ob 1) die eigenartigen physiologischen Wirkungen, welche manchen allylhaltigen Verbindungen eigen sind, 2) die lockere Bindung des Allyls an Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen und 3) die β , γ -Stellung der Doppelbindung im Allylrest drei ursächlich miteinander zusammenhängende Momente darstellen. Wir haben eine Beantwortung dieser Frage in der Weise in Angriff genommen, daß wir Stoffe mit anderen ungesättigten Resten (dem Cinnamyl-, dem Furo-methyl- und dem δ , ϵ -Pentenyl-Rest) zur Bearbeitung heranzogen; wir fanden zunächst auf rein chemischem Gebiete, daß der besonders lockere Sitz eines Restes in der Tat mit der β , γ -Stellung der Doppelbindung zusammenfällt, mußten aber einstweilen die Frage der physiologischen Wirksamkeit noch unerledigt lassen.

In der heutigen Mitteilung möchten wir in letzterer Beziehung zunächst hervorheben, daß der Cinnamyl-Rest trotz seiner

¹⁾ B. 51, 79 [1918].