

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].

das Allyl weit überragenden Größe sich dem letzteren tatsächlich anzuschließen scheint: denn die unter den Allylverbindungen physiologisch allercharakteristischste Verbindung, das *N*-Allyl-norkodein, findet in dem zum Morphin antagonistisch wirkenden *N*-Cinnamyl-norkodein ihr völliges Analogon. Während die pharmakologische Bearbeitung einer weiteren Reihe von Verbindungen, die zu den Ausgangsstoffen der I. Mitteilung in Beziehung stehen, noch ihrer Erledigung harrt, haben wir inzwischen einen Schritt weiter getan und das Butadien-dibromid [1,4-Dibrom-buten-(2)], $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Verbindungen mit dem Rest $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2-$ interessierten uns aus zwei Gründen. Erstens kann man diesen Rest gewissermaßen als verdoppeltes Allyl ansehen, zweitens aber war bei einer Reihe seiner Abkömmlinge dieselbe — vielleicht für die Erscheinungen nicht unwichtige — *cis*- und *trans*-Isomerie zu erwarten, wie sie nach unserer Feststellung sicher bei den zwei Butadien-dibromiden, dem festen und dem flüssigen, vorliegt. Das feste Butadien-dibromid ist in seiner Struktur einwandfrei von Thiele¹⁾ aufgeklärt worden; für das flüssige stand der Beweis noch aus, und es gelang uns vorerst, ihn und zwar auf oxydativem Wege zu erbringen, indem wir zeigten, daß die Doppelbindung hier gleichfalls symmetrisch in der Mitte des Moleküls liegt. Weiterhin fanden wir nun aber etwas, worauf wir nur wenig vorbereitet waren: das ist die außerordentliche Labilität des flüssigen Isomeren, das als die *cis*-Modifikation aufgefaßt werden muß und das unter dem Einfluß von Wärme und in Berührung mit chemischen Reagenzien verschiedenster Art mit größter Leichtigkeit in die feste Modifikation übergeht. An diesem leichten Übergang scheiterten leider unsere Bemühungen, auch andere, für chemische und pharmakologische Vergleichszwecke wichtige räumliche Isomere zu gewinnen, und wir mußten uns im wesentlichen begnügen, die vom stabilen Dibromid ableitbaren Stoffe zu verwenden.

Der Gang unserer Versuche war nun der, daß wir zunächst die Festigkeit maßen, mit der der Rest $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2-$ in den links stehenden Stoffen im Vergleich zu dem Rest $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$ in den rechts stehenden Stoffen gebunden ist:

¹⁾ A. 308, 333 [1899].

1. Br. CH₂.CH:CH.CH₂.Br,
2. Br. CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.Br,
3. C₆H₅O.CH₂.CH:CH.CH₂.OC₆H₅,
4. C₆H₅O.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.OC₆H₅,
5. NC.S.CH₂.CH:CH.CH₂.S.CN,
6. NC.S.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.S.CN,
7. (CH₃)₂N.CH₂.CH:CH.CH₂.N(CH₃)₂,
8. (CH₃)₂N.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.N(CH₃)₂.

Bei den Bromiden kam in Betracht 1) die Hydrolyse durch Wasser, die bei (1) der Erwartung zufolge viel umfangreicher als bei (2) ist, 2) die Geschwindigkeit der Anlagerung an Trimethylamin, wo derselbe Unterschied zu Tage tritt und 3) die Umsetzung mit Magnesiumhalogenalkyl-Verbindungen, die bei (2) auch nicht spurenweise zu beobachten ist, während das Brom in (1) sich dazu — unter Bildung von Magnesiumhalogenid — genau so eignet wie im Allylbromid.

Bei den Aminen (7) und (8) benutzten wir die sehr bequeme Reaktion mit Bromcyan, wobei sich zeigte, daß (7) die ungesättigte Kette als Butadien-dibromid herauspaltet, während in (8) Methyl abgesprengt wird, und bei (3) und (4) das Verhalten bei höherer Temperatur: dabei zeigte sich, daß der Phenoläther (3), genau wie nach Claisens Untersuchungen¹⁾ der Allylphenyl-äther, sich in eine alkali-lösliche Substanz umlagert, die wir allerdings nicht ganz rein fassen konnten, während (4) völlig unverändert bleibt. Keinen ganz scharfen Vergleich ließen leider die zwei Rhodanide (5) und (6) zu. Wohl fanden wir, daß sich (6) ohne jede Umlagerung destillieren läßt, aber die erwartete Umlagerung von (5) in das ungesättigte Senföl war nicht zu erzielen; bei niederer Temperatur tritt sie nicht ein und bei höherer findet eine tiefere Zersetzung der recht leicht veränderlichen Substanz statt. Im Ganzen kann man aber wohl sagen, daß die Butadien- den Allyl-Verbindungen in bezug auf die lockere Bindung der ungesättigten Kohlenstoffkette an Halogen, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ganz analog sind.

Die Butadien-Verbindungen lassen gegenüber den gesättigten Butan-Verbindungen noch einen weiteren Vergleich zu, der natürlich bei den Allyl- und den gesättigten Alkylverbindungen nicht in Betracht kommt, und den wir bei dem Vergleichstudium glaubten nicht unberücksichtigt lassen zu müssen: das ist die größere oder geringere Tendenz der Kette —CH₂.CH:CH.CH₂— im Vergleich zu —CH₂.CH₂.CH₂.CH₂— zur Ringbildung. Die

¹⁾ A. 401, 21 [1913].

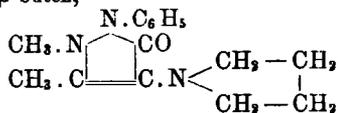
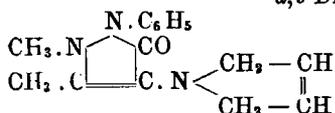
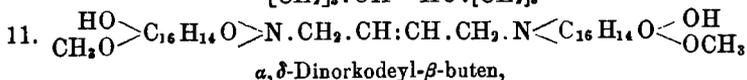
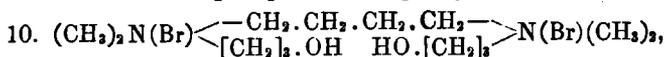
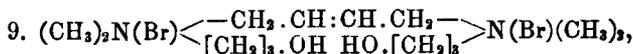
Betrachtung am Modell läßt für das feste Butadien-dibromid eine Lage der Endvalenzen erkennen, die eine Ringbildung eigentlich fast unmöglich machen müßte; das ist auch tatsächlich der Fall beim Ringschluß durch Schwefel, wo mit Schwefelkalium im Gegensatz zur quantitativen Bildung von Tetrahydro-thiophen aus α, δ -Dibrom-butan ein monomolekulares 2.5-Dihydro-thiophen (I.) überhaupt nicht entsteht, sondern nur hochmolekulare



Verbindungen gebildet werden. Überraschenderweise zeigt sich aber, daß der Stickstoff-Ringschluß weniger Schwierigkeiten bietet, so daß Pyrrolin-Derivate (II.), wenn auch natürlich in bescheidener Ausbeute, doch gefaßt werden können.

Ob eine physiologisch in bestimmtem Sinne aktive Verbindung $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ beim Übergang in einen Körper $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$ (oder $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$) ihren Grundcharakter beibehalten würde, ob zwischen der Verbindung $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$ (oder $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$) und einer Verbindung $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$ (oder $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$) sich ein ähnlicher Unterschied bemerkbar machen würde, wie zwischen $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ und $\text{X} \cdot \text{R}$, wo R einen gesättigten Rest bedeutet, diese Fragen ließen sich im Voraus auch nicht annähernd beantworten.

Wir haben, um das experimentelle Material etwas vielseitiger zu gestalten, die folgenden, mehreren pharmakologischen Klassen angehörenden Stoffe dargestellt:



12.

13.



¹⁾ $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O N}_2 \cdot \text{O} = \text{Hydro-cupreyll-Rest}$.

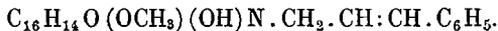
und zwar war bei den Verbindungen (9)—(13) Hr. Geh.-Rat Pohl in Breslau, bei (14) und (15) Hr. Geh.-Rat Morgenroth in Berlin so freundlich, die pharmakologische Untersuchung zu übernehmen.

Das Ergebnis dieser Versuche lautet, soweit es sich zunächst um die zwei einfacher gebauten Verbindungen (12) und (13) handelt, dahin, daß (13) antipyretisch bemerkenswerterweise wirksamer ist als das analog gebaute Piperidyl-antipyrin¹⁾, und weiterhin zeigte sich, daß beim Übergang von (13) in (12) sich eine kleine Schwächung des pharmakologischen Effektes bemerkbar macht; da die Tetramethylen- und die β -Butenyl-Kette in beiden Verbindungen cyclisch verankert ist, so stehen sie schon etwas außerhalb der bisher untersuchten Verbindungstypen, und das erhaltene Resultat wirft nur die Frage auf, wie bei andersartig wirkenden basischen Stoffen sich das Verhältnis der Pyrrolidinring-Gruppierung zum Δ^2 -Pyrrolinring-Bau in pharmakologischem Sinne gestalten wird; wir hoffen, diese Frage demnächst auf breiterer Grundlage in Angriff nehmen zu können.

Was die komplizierter gebauten Stoffe 9, 10, 11, 14 und 15 betrifft, so ergab sich, daß (9) im Gegensatz zum Allyl-homocholin²⁾ ebensowenig wie (10) eine dem Muscarin entgegengesetzte Wirkung entfaltet; daß (11) im Gegensatz zum *N*-Allyl- und *N*-Cinnamyl-norkodein nicht dem Morphin antagonistisch wirkt; und daß die Wirkung von (14) auf Pneumokokken etwa dieselbe wie die von (15) ist; sie ist bedeutend schwächer als die des Optochlins (Äthyl-hydrocupreins) und nähert sich der des Vuzins (Isoctyl-hydrocupreins): Man gewinnt also den Eindruck, daß gegenüber den einfacheren allyl-haltigen Verbindungen unsere ungesättigten Stoffe physiologisch außerordentlich träge geworden sind. Die chemische Analogie der Allyl- und Butenyl-Körper spiegelt sich nicht in einer parallel laufenden pharmakologischen Analogie wieder. Das kann unseres Erachtens eine doppelte Ursache haben. Entweder ist das ungemein große Anwachsen des Moleküls an der Erscheinung schuld, oder die räumliche Trennung der physiologisch wirksamen Zentren ist bei Gegenwart der Kette $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$ eine so geringe, daß sie eine gegenseitige Störung zur Folge hat. Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten wird sich voraussichtlich durch eine Untersuchung von Stoffen erbringen lassen, die dem Butenylen wesensverwandte, aber ausgedehntere Ketten, z. B. $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$, enthalten. Zu deren Synthese hoffen wir, nachdem wir schon einige Vorstufen erledigt haben, demnächst übergehen zu können.

Beschreibung der Versuche.

N-Cinnamyl-norkodein,



Zur Einführung des Cinnamylrestes in das Norkodein wird — wie bei anderen Alkylierungen des Norkodeins³⁾ — die sekundäre Base (2 Mol.) in der 5-fachen Menge Chloroform ge-

¹⁾ Luft, B. 38, 4044 [1905].

²⁾ J. v. Braun und E. Müller, B. 50, 290 [1917].

³⁾ vergl. z. B. J. v. Braun, B. 49, 977 [1916].

löst, Cinnamylbromid (1 Mol.) zugesetzt und im Rohr 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Der von krystallisiertem bromwasserstoffsaurer Salz erfüllte Rohrinhalt wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit verd. Essigsäure gelöst, durch Zusatz von etwas überschüssigem Natriumnitrit und 12-stündiges Stehenlassen das unverbrauchte Norkodein als Nitrosoderivat abgeschieden und das Filtrat mit Soda-Lösung gefällt. Die neue tertiäre Base scheidet sich als voluminöser farbloser Niederschlag ab und wird zur Reinigung mit niedrigsiedendem Petroläther so lange ausgezogen, bis nichts mehr in Lösung geht. Beim Abkühlen auf -10° scheidet sich dann das *N*-Cinnamyl-norkodein rein weiß in Form von Flocken ab. Es sintert bei 74° und schmilzt bei 78° .

0.1275 g Sbst.: 0.3648 g CO_2 , 0.0817 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 77.80, H 6.79.

Gef. » 78.06, » 7.17.

In Alkohol ist die Base leicht löslich; das Sulfat und Chlorhydrat lösen sich beide in kaltem Wasser ziemlich schwer, scheiden sich aber beim Erkalten der warmen Lösungen ölig ab. Kaum löslich in Wasser ist das Platinsalz, das ein sehr hellgelbes Pulver vom Zers.-Pkt. 208° darstellt. Wie das Allyl-norkodein hebt das Cinnamyl-norkodein nach einer freundlichen Feststellung von Hrn. Geh. Rat J. Pohl-Breslau die Wirkung des Morphins auf, nur wirkt es ein wenig schwächer.

Darstellung und Eigenschaften

des festen und flüssigen » α, γ -Butadien- α, δ -dibromids«
(1.4-Dibrom-butens-(2)).

Das Butadien-dibromid stellten wir durch Bromierung von α, γ -Butadien dar, das wiederum aus 1.2.3.4-Tetrabrom-butan durch Brom-Entziehung gewonnen wurde. Einen Teil des Tetrabromids gewannen wir durch weitere Bromierung des 1.4-Dibrom-butans¹⁾, einen Teil auf dem von Thiele beschriebenen Wege von Amylalkohol ausgehend²⁾, einen erheblichen Teil endlich verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.

Für die Entziehung des Broms aus dem Tetrabrom-butan hat Thiele (l. c.) eine Arbeitsvorschrift gegeben, die auf der Verwendung von Zinkstaub und Alkohol beruht und ausgezeichnete Dienste leistet; ihr einziger Nachteil ist der, daß die Halogen-Entziehung recht lange dauert. Wir haben daher u. a. versucht, ob nicht die Brom-Entziehung in ätherischer Lösung durch Magnesium, die vielfach bei benachbarter Stellung der Bromatome ganz besonders zu empfehlen ist³⁾,

¹⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

²⁾ A. 308, 333 [1899].

³⁾ vergl. z. B. J. v. Braun und S. Kirschbaum, B. 54, 597 [1921]; J. v. Braun und K. Moldaenke, B. 54, 618 [1921].

hier Anwendung finden kann. Wir stellten fest, daß das Magnesium zwar sehr lebhaft mit dem Tetrabromid reagiert, wenn man die Reaktion durch eine Spur Jod anregt, daß aber die Menge des entweichenden Butadiens — gemessen an der Menge des daraus darstellbaren Butadien-dibromids — nur halb so groß, wie bei der Verwendung von Zink und Alkohol ist. Vermutlich reißt das Magnesium nicht nur die zwei benachbarten Paare von Bromatomen 1.2 und 3.4, sondern zum Teil auch die mittleren (2.3) heraus, und das dann gebildete Butadien-dibromid reagiert mit dem Magnesium weiter in andersartiger Weise.

Zur Darstellung des α, γ -Butadien- α, δ -dibromids wurde das mit Zink und Alkohol entwickelte α, γ -Butadien in einen gewogenen Kolben mit Chloroform geleitet, nachdem keine Gewichtszunahme mehr stattfand, in der von Thiele beschriebenen Weise mit einer auf 2 Atome berechneten Menge Brom bromiert und das Chloroform bei Zimmertemperatur im Vakuum abgesaugt.

Mit dem so entstehenden Produkt hat sich vor Thiele bereits G. Griner¹⁾ beschäftigt; er fand, daß primär ein unter 26 mm bei 74—76° siedendes Dibromid (A) gebildet wird, das sich schnell bei 100°, langsam in der Kälte in ein bei 53° schmelzendes und unter 15 mm bei 92—93° siedendes Isomeres (B) und daneben in ein zweites flüssiges, unter 20 mm bei 70° siedendes Isomeres (C) umwandelt, von denen er A, ohne diese Annahme zu beweisen, als 1.2-Dibromid $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{Br}:\text{CH}_2:\text{Br}$, B auf Grund eines Beweises, der von Thiele später vervollständigt wurde, als das 1.4-Dibromid, $\text{Br}:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{Br}$, der *trans*-Form, und endlich C als dasselbe Dibromid der *cis*-Form ansieht. Im Gegensatz hierzu fand Thiele bei seinen Versuchen, daß als primäres Reaktionsprodukt fast ausschließlich B gebildet wird, A resp. C konnte er in greifbarer Menge nicht fassen.

Unsere Versuche zeigten, daß weder Griner noch Thiele mit ihren Annahmen und Beobachtungen vollkommen im Recht waren. Wenn man den nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibenden Rückstand, der im Gegensatz zu Thiele bei unseren sämtlichen (etwa 8) Versuchen ölig war, stark abkühlt, so erstarrt er im Gegensatz zu Griner, aber nur sehr teilweise; fraktioniert man, so geht die Hauptmenge unter 13 mm bei 58—60° (I.), ein kleinerer, schnell festwerdender Teil (II.) nach einem sehr kleinen Zwischenlauf bei 78—80° über. Durch zweimalige schnelle Destillation kann man (I.) schließlich zerlegen in eine um 59° siedende, auch in Eis-Kochsalz flüssig bleibende Fraktion und eine um 80° siedende, die mit (II.) zusammen, auf Ton abgepreßt, den scharfen Schmp. 53° zeigt. Die Mengen der beiden Stoffe sind annähernd gleich; so lieferten z. B. 79 g Tetrabromid 12.1 g flüssiges und 14.4 g festes Produkt (27 % resp. 32 % d. Th.). Das

1) C. r. 116, 723, 117, 553 [1893].

festes Produkt bedurfte keiner weiteren Untersuchung; der weitere Verlauf unserer Versuche hat lediglich und zwar in dem Abschnitt über Ringschlüsse eine willkommene Bestätigung des Grinerschen Beweises für das Vorliegen der *trans*-Form des α, γ -Butadien- α, δ -dibromids erbracht.

Was die flüssige Fraktion betrifft, für die wir übrigens noch zur Sicherheit auf analytischem Wege die Formel $C_4H_6Br_2$ feststellten:

0.2340 g Sbst.: 0.1928 g CO_2 , 0.0600 g H_2O . — 0.0945 g Sbst.: 0.1664 g AgBr.
 $C_4H_6Br_2$. Ber. C 22.45, H 2.82, Br 74.73,
 Gef. » 22.48, » 2.87, » 74.93,

so war vor allem — in Ermangelung jeglichen Beweises von Griner — zu ermitteln, welche Konstitution der Verbindung zukommt. Das gelang auf demselben oxydativen Wege, wie ihn Thiele für das feste Dibromid eingeschlagen hatte: wir stellten fest, daß man daraus mit mehr als 50% Ausbeute Brom-essigsäure fassen kann.

Zu einer Lösung von 6 g Bromid in 160 ccm Alkohol wurde unter Turbinieren mittels eines Wittschen Rührers langsam eine wäßrige Lösung von 3.3 g Kaliumpermanganat (1.25 At. Sauerstoff) und 3.8 g kryst. Magnesiumsulfat in 76 ccm Wasser hinzugesetzt, wobei die Temperatur auf -0° bis -2° gehalten wurde: es trat sehr rasche Entfärbung ein. Nachdem das abgeschiedene Mangandioxyd und Natriumbisulfid mit verd. Schwefelsäure in Lösung gebracht und der Alkohol im Vakuum abdestilliert war, wurde die zurückbleibende wäßrige Flüssigkeit erschöpfend ausgeäthert, der ätherische Auszug 1 Stde. über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert: es hinterblieb ein leicht gelb gefärbtes Öl (3.5 g), das, im Gegensatz zu dem Glykol aus festem Butadien-dibromid, auch bei längerem Abkühlen nicht fest wurde und von dem sich 2.9 g in Wasser lösten, während 0.6 g als unverändertes Ausgangsmaterial zurückblieben. Die Lösung der 2.9 g, die zweifellos auch ein Glykol darstellen, in 40 g Wasser wurde mit 5 g Kaliumpermanganat (3 At. Sauerstoff), gelöst in 100 ccm Wasser, versetzt und durch passende Kühlung gesorgt, daß die Temperatur nicht über 20° stieg. Nachdem die Lösung entfärbt war, was nach 4 Stdn. eintrat, wurde vom Braunstein filtriert, mit Salzsäure angesäuert, mit Natriumsulfat gesättigt und 10-mal mit je 100 ccm alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Die über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Abdestillieren des Äthers einen krystallisierenden Rückstand, der unter 13 mm, der Hauptmenge nach (1.7 g), bei $112-118^\circ$ übergang, während eine kleine Menge — vermutlich als unverändertes Glykol — zurückblieb. Das Destillat erstarrte sehr vollständig, zeigte dann den Schmp. 48° und erwies sich als Brom-essigsäure.

0.0944 g Sbst.: 0.1286 g AgBr.
 $C_2H_3O_2Br$. Ber. Br 57.52, Gef. Br 57.97.

Da 2.9 g Glykol bei der Oxydation 3.2 g Brom-essigsäure liefern müßten, so beträgt die gefundene Menge 53% d. Th.; die bei

der Bromierung des Butadiens in flüssiger Form entstehende Verbindung enthält also — im Gegensatz zur ganz willkürlichen Annahme Griners — die Doppelbindung in der Mitte des Moleküls. Sie ist als die *cis*-Form der bei 53° schmelzenden Verbindung anzusehen, und Griners durch keinerlei Versuche gestützte Annahme, daß diese *cis*-Form (C) aus ihr erst durch längeres Erwärmen entsteht, entbehrt jeder Grundlage.

Eine andere Frage aber ist, ob dieses flüssige *cis*-Butadiendibromid, so wie es gewonnen wird, überhaupt ein ganz einheitliches chemisches Individuum darstellt. Wir glauben diese Frage verneinen zu müssen.

Überläßt man die Flüssigkeit sich selber, so geht sie, wie schon Griner beobachtet hat, allmählich in das feste Produkt über. Wir fanden, daß, wenn jede Erschütterung ferngehalten wird, die *trans*-Form sich daraus in Form von prachtvollen, zentimetergroßen, tafelförmigen Krystallen abscheidet, die nach ihrem optischen Verhalten dem rhombischen System angehören. Schneller geht die Umwandlung, wie Griner auch schon feststellte, in der Wärme vor sich: wir fanden, daß 1-stündiges Erwärmen auf 95° diese Umwandlung vollständig bewerkstelligt, daß sie aber auch schon bei 50—60° sehr schnell fortschreitet. Man kann dies ausgezeichnet durch Messung der Lichtbrechung verfolgen.

Für das geschmolzene feste Dibromid ergibt sich im Abbéschen Refraktometer mit heizbarem Prisma unmittelbar nach dem Schmelzen bei 55.8° für die D-Linie der *n*-Wert 1.5475, der auch nach stundenlangem Verweilen bei dieser Temperatur keine Änderung erfährt. Für das flüssige Produkt dagegen fanden wir, nachdem unmittelbar nach dem Anheizen auf 55.9° der Wert 1.5362 gefunden war, die folgende Änderung:

Zeit	t°	n	Zeit	t°	n
5 ¹⁰	55.9°	1.5362	5 ⁴⁰	55.7°	1.5443
5 ¹⁹	56.2°	1.5390	6 ⁰⁰	55.8°	1.5453
5 ³¹	56.0°	1.5417			

aus der deutlich hervorgeht, wie schnell schon bei 55° eine Isomerisierung vor sich geht; und da das flüssige Produkt nur durch mehrmaliges Fraktionieren gefaßt werden kann, so unterliegt es keinem Zweifel, daß es nie frei vom festen Raumisomeren sein kann.

Wie die Temperatureinflüsse, so fördern auch chemische Einflüsse den Übergang der *cis*-Form in die *trans*-Form, und zwar gilt das — wie in vielen ähnlichen Fällen — ganz besonders für die Halogenwasserstoffsäuren, weniger für die Schwefelsäure.

Mit 2-*n*-Schwefelsäure überschichtetes *cis*-Bromid zeigte schon nach 24 Stdn. an der Grenzfläche Krystallbildung, mit Eisessig-Chlor-

wasserstoff begann die Krystallisation nach 1 Stde. und war nach 24 Stdn. vollständig, in Berührung mit wäßriger konz. Bromwasserstoffsäure war nach 48 Stdn. die Umwandlung etwa zur Hälfte fortgeschritten, mit Eisessig-Bromwasserstoff trat die vollständige Krystallisation sehr rasch ein; schließlich zeigte sich, daß bei kurzem Einleiten von Bromwasserstoff in die 10-proz. Chloroform-Lösung des *cis*-Bromids und Fraktionieren des Chloroform-Inhalts eine ganz erhebliche Bildung des höhersiedenden festen Bromids wahrgenommen werden kann.

Der letztere Versuch ist deshalb von Interesse, weil er eine Erklärung dafür abgibt, weshalb Thiele aus Butadien und Brom vorwiegend das feste Bromid und nur ganz geringfügige Mengen des flüssigen hat fassen können: er hat offenbar das Brom zu schnell zutropfen lassen; die Folge davon war eine dauernde, von ihm übrigens auch beobachtete geringe Entwicklung von Bromwasserstoff, welcher die Hauptmenge des flüssigen labilen *cis*-Bromids in die stabile *trans*-Form umlagerte. Wir haben in Erkenntnis dieser Tatsache das Brom so langsam zu der Chloroform-Butadien-Lösung zutropfen lassen, daß niemals eine Braunfärbung auftrat, und noch langsamer und vorsichtiger muß offenbar Griner gearbeitet haben, der aber über die Einzelheiten seiner Arbeitsweise leider nichts mitteilt.

Wir haben schließlich die Angaben von Thiele und Griner über die Addition von Brom an die beiden Bromide einer Nachprüfung unterzogen. Beim flüssigen erhielten wir im Gegensatz zu Griner nicht das einheitliche, niedrig schmelzende Tetrabrombutan, sondern daneben recht erhebliche Mengen (über 30%) des bei 117° schmelzenden; wir würden dieser Diskrepanz, da wir ja in unserem flüssigen Bromid mit Sicherheit etwas festes Bromid vermuten, kein besonderes Gewicht beilegen und Griners Angabe für richtig ansehen, wenn wir nicht in Gegensatz zu ihm und in Übereinstimmung mit Thiele gefunden hätten, daß auch das feste Bromid die beiden Tetrabromide nebeneinander liefert. Die Brom-Addition kann also hier bei den beiden raumisomeren Formen offenbar gleichzeitig in zwei Richtungen verlaufen, wie dies ja vielfach in ähnlichen Fällen bekannt ist.

Die Bromwasserstoff-Anlagerung an das α, γ -Butadien- α, δ -dibromid kann durch 10-stündiges Erhitzen mit rauchender Eisessig-Bromwasserstoffsäure auf 100° erzielt werden, wobei es natürlich (vergl. oben) gleichgiltig ist, von welchem Dibromid, ob vom festen oder flüssigen, man ausgeht. Das Reaktionsprodukt, das nur die Formel eines 1.2.4-Tribrombutans, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, besitzen kann, zeigte einen etwas niedrigeren Siedepunkt (108—112° unter 14 mm), als ein früher¹⁾ auf umständlicherem Wege gewonnenes Produkt, das

1) J. v. Braun und H. Deutsch, B. 44, 3689 [1911].

noch nicht völlig rein gewesen war, und erwies sich als analysenrein.

0.2063 g Sbst.: 0.3940 g Ag Br.

$C_4H_7Br_3$. Ber. Br 81.32. Gef. Br 81.28.

Die Ausbeute beträgt 65%, und da die Konstitution der Verbindung nach dem oben Mitgeteilten feststeht, wird man sie, die für manche chemischen synthetischen Zwecke Bedeutung besitzt, auf dem Wege von Butadien aus gut gewinnen können.

Haftfestigkeit der Tetramethylen- und der β -Butenylen-Kette an Brom.

1. Hydrolyse.

Gleiche Mengen α, γ -Butadien- α, δ -dibromid (Schmp. 53°) und 1.4-Dibrom-butan wurden auf demselben Wasserbade in zwei Kölbchen mit der 50-fachen Menge Wasser 15 Min. erwärmt, in Eiswasser abgekühlt, durch ein gehärtetes Filter filtriert und in den Filtraten die Bromwasserstoffsäure bestimmt. Während das gesättigte Bromid nur 3% seines Broms durch Hydrolyse abgespalten hatte, erreichte der Betrag beim ungesättigten Bromid 35%.

2. Anlagerung an Trimethylamin.

α, γ -Butadien- α, δ -dibromid (Schmp. 53°) und Trimethylamin trüben sich beim Zusammengeben in der 100-fachen benzolischen Verdünnung sofort und bilden bei 20° das diquartäre Bromid, $Br.(CH_3)_3N.CH_2.CH:CH.CH_2.N(CH_3)_3.Br$, so schnell, daß die Fällung, die man nach 2 Stdn. mit Äther erhält, quantitativ ist. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und zeigte daher keinen ganz scharfen Schmelzpunkt (295—300°).

0.1118 g Sbst.: 8.1 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1963 g Sbst.: 0.2201 g Ag Br

$C_{10}H_{24}N_2Br_2$. Ber. N 8.44, Br 48.13.

Gef. » 8.50, » 47.73.

Das aus dem zugehörigen Chlorid dargestellte Platinsalz, das in Wasser leicht löslich ist, wird durch Alkohol als feines, gelbes Pulver vom Schmp. 246° gefällt.

α, δ -Dibrom-butan vereinigt sich unter den angeführten Bedingungen mit Trimethylamin so langsam, daß auch nach 48 Stdn. mit Äther nur eine Spur gefällt wird. In 50-proz. Benzol-Lösung bei 100° kann man dagegen das Additionsprodukt nach mehreren Stunden quantitativ fassen. Es ist nicht hygroskopisch, schmilzt auch bei 295°, verflüssigt sich aber, gemischt mit der ungesättigten Verbindung, schon bei 258°.

0.1064 g Sbst.: 8.12 ccm N (21°, 759 mm). — 0.1084 g Sbst.: 0.1223 g Ag Br.
 $C_{10}H_{16}N_2Br_2$. Ber. N 8.40, Br 47.83.
 Gef. » 8.85, » 48.01.

Flüssiges α, γ -Butadien- α, δ -dibromid reagiert mit Trimethylamin genau so wie das feste und liefert ein auch bei 295° schmelzendes Additionsprodukt, das gegenüber dem oben beschriebenen keinen Unterschied erkennen ließ.

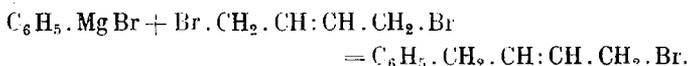
3. Verhalten zu Phenyl-magnesiumbromid.

α, δ -Dibrom-butan und eine ätherische Lösung von Magnesiumbrombenzol zeigen beim Zusammengeben keine Reaktion und reagieren auch, wie zu erwarten war, bei mehrstündigem Kochen nicht miteinander. Nach der Zersetzung mit Schwefelsäure erhält man ein Gemisch von Benzol, Dibrom-butan und Diphenyl (Sdp.₁₄ 25—125°), aus welchem das Bromid quantitativ durch Erwärmen mit Trimethylamin in Form des diquartären Bromids vom Schmp. 295° gefaßt werden konnte (ber. Br 47.83, gef. 47.62).

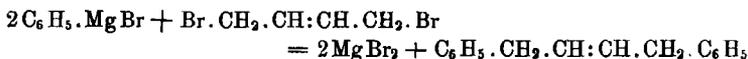
Setzt man zu einer aus 2 Mol. Brom-benzol und 2 At. Magnesium hergestellten Grignard-Lösung etwas über 1 Mol. (1.15 Mol.) α, γ -Butadien- α, δ -dibromid, so ist zunächst keine Reaktion wahrzunehmen; wenn man aber 2 Stdn. erwärmt, ansäuert, die ätherische Lösung trocknet und fraktioniert, so erhält man neben einem etwas Benzol und Bromid enthaltenden Vorlauf von 85—125° (14 mm) eine Fraktion, aus der durch einmalige Destillation sehr glatt die bei 112—115° siedende Hauptmenge herausgearbeitet werden kann. Sie stellt eine scharf riechende, nicht erstarrende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}Br$ dar,

0.1250 g Sbst.: 0.2628 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.1011 g Sbst.: 0.0962 g Ag Br.
 $C_{10}H_{11}Br$. Ber. C 56.88, H 5.25, Br 37.86.
 Gef. » 57.35, » 5.41, » 37.97.

kommt also durch Umsetzung des Butadien-dibromids mit einem Mol. Phenyl-magnesiumbromid zustande:



Die Bildung des γ -Benzyl-allylbromids, dessen Menge rd. 40% (auf das Dibromid berechnet) beträgt, ist natürlich durch die verhältnismäßig geringe, zum Versuch angewandte Menge Phenyl-magnesiumbromid bedingt. In dem nach dem Abdestillieren der Fraktion 85—125° verbleibenden Rückstand, der fest wird, aber unscharf schmilzt, ist wahrscheinlich neben Diphenyl auch das Produkt der doppelseitigen Umsetzung:



enthalten. Um dieses Produkt — das 1.4-Diphenyl-buten-(2) — bequemer fassen zu können, haben wir in einem zweiten Versuch die Menge des Phenyl-magnesiumbromids verdoppelt und erhielten hierbei nach einem Vorlauf ein von 110—160° übergehendes Destillat, das noch brom-haltig war und das wir zur Entfernung des darin wohl enthaltenen γ -Benzylallylbromids zunächst mehrere Stdn. mit benzolischem Dimethylamin im Rohr behandelten. Nach dem Ausschüteln mit verd. Säure resultierte nunmehr ein von 135—148° (14 mm) siedendes Produkt, dessen Zusammensetzung auf ein Gemisch von Diphenyl und 1.4-Diphenyl-buten-(2) hinwies, aus dem wir aber den ungesättigten Kohlenwasserstoff nicht ganz analysenrein haben herausfraktionieren können.

Das wird vermutlich bei Anwendung anderer Magnesium-halogenalkylate ($\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ usw.) viel leichter gelingen, immerhin halten wir für viel wertvoller als die dadurch gegebene Aussicht der Synthese ungesättigter Kohlenwasserstoffe, $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$, die durch unseren ersten Versuch gegebene Möglichkeit, eine längere Reihe der Homologen des Allylbromids von der Formel $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ zu gewinnen, die wie das Allylbromid selber zweifellos ungemein reaktionsfähig sein werden.

Haftfestigkeit der Tetramethylen- und der β -Butenylen-Kette am Sauerstoff.

Das bereits bekannte 1.4-Diphenoxy-butan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, läßt sich ohne jede Veränderung über freier Flamme zum Sieden erhitzen; bei einem $\frac{1}{2}$ Stde. forgesetzten Versuch, konnten wir mit Natronlauge dem beim Erkalten wieder völlig erstarrenden Produkt keine Spur eines Stoffes von Phenolcharakter ausziehen.

1.4-Diphenoxy-buten-(2) läßt sich genau wie die gesättigte Verbindung sehr leicht fassen, wenn man α, γ -Butadien- α, δ -dibromid in alkoholischer Lösung mit Natriumphenolat (doppelte berechnete Menge) 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und den Alkohol mit Wasserdampf abtreibt. Es ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 83—84°. Wie zu erwarten war, erwiesen sich die aus dem festen und flüssigen Butadien-dibromid erhaltenen Präparate identisch.

0.1003 g Sbst.: 0.2953 g CO_2 , 0.0590 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 79.96, H 6.72.

Gef. » 79.92, » 6.55.

Erhitzt man den ungesättigten Äther zum Sieden, so zeigt sich, daß schon nach wenigen Minuten die abgekühlte Masse nicht mehr erstarrt; nach 15 Min. bleiben beim Behandeln mit Alkali nur 40% ungelöst; 60% gehen in Lösung und können mit Essigsäure in Form einer dunklen Flüssigkeit wieder ausgefällt werden. Leider war es uns nicht möglich,

dieses Produkt von ausgesprochenen Phenol-Eigenschaften analysenrein zu fassen oder durch ein wohldefiniertes Derivat (Benzoyl- oder *p*-Nitrobenzoyl-Verbindung) zu charakterisieren. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das primäre Produkt der im Sinne von Claisen und Eisleb¹⁾ erfolgten Umlagerung: $(o)\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}(o)$ bei seiner etwas komplizierten Zusammensetzung unter den Bedingungen der Reaktion alsbald einer weiteren Veränderung anheimfällt.

Haftfestigkeit der Tetramethylen- und der β -Butenylen-Kette an Schwefel.

In Alkohol gelöstes α, γ -Butadien- α, δ -dibromid setzt sich mit alkoholischem Ammoniumrhodanid (3 Mol.) bei 0° sehr schnell unter Abscheidung von Ammoniumbromid um. Wenn man nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert und das Filtrat mit Wasser fällt, so scheidet sich das Umsetzungsprodukt als schnell erstarrendes Öl ab, das sich leicht in kaltem Alkohol, weniger leicht in kaltem Äther, fast gar nicht in Petroläther löst. Aus Äther-Petroläther erhält man es in schönen, langgestreckten Prismen vom Schmp. 82°. Aus festem und flüssigem α, γ -Butadien- α, δ -dibromid entsteht das gleiche Produkt; das scheint damit zusammenzuhängen, daß nicht nur Bromwasserstoffsäure, sondern auch ihre Salze die Isomerisierung des flüssigen Bromids in das feste fördern; quantitativ haben wir mit Rücksicht auf den vorliegenden Versuch die Verhältnisse beim Ammoniumbromid verfolgt, wo sich in der Tat herausstellte, daß gegenüber reinem Wasser oder wäßrigem Alkohol Ammoniumbromid-Lösungen schon nach kurzer Zeit die Krystallisation des flüssigen Bromids einleiten.

Die neue Verbindung, die die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$ besitzt:

0.1096 g Sbst.: 0.1709 g CO_2 , 0.0360 g H_2O ,
 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 42.32, H 3.55,
 Gef. » 42.54, » 3.59,

erweist sich ohne Zweifel als ein Rhodanid, $(\text{N}:\text{C}:\text{S}:\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}:\text{C}:\text{N})$, denn 1) zeigt sie sich Basen gegenüber indifferent, 2) entwickelt sie bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure intensivsten Mercaptan-Geruch und 3) reagiert sie mit Thiobenzoesäure nach Art der Rhodanverbindungen und nicht der Senföle²⁾. Erwärmt man sie in Benzol-Lösung mit frisch hergestellter Thiobenzoesäure (3 Mol.) auf dem Wasserbade, so

¹⁾ l. c.

²⁾ vergl. Wheeler und Merriam, Am. Soc. 23, 283 [1901], 24, 439 [1902].

scheidet sich bald ein gelblich gefärbtes, feines Pulver ab; man läßt nach 6 Stdn. erkalten, filtriert und löst die Verbindung, die sich schwer in Benzol, leichter in Alkohol löst, aus Alkohol-Benzol um. Sie schmilzt bei 165° unter Zersetzung, besitzt die Zusammensetzung des Dithiourethans, $\text{H}_2\text{N}.\text{C}.\text{S}.\text{S}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{S}.\text{C}.\text{S}.\text{NH}_2$:

0.0750 g Sbst.: 0.0826 g CO_2 . 0.0280 g H_2O . — 0.1205 g Sbst.:
0.4680 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. C 30.23, H 4.19, S 53.82.

Gef. » 30.01. » 4.27. » 53.46.

und entwickelt als solches beim Erwärmen mit Alkali sofort Mercaptan-Geruch.

Aus der glatten Bildung dieser Verbindung konnte schon geschlossen werden, daß bis zum Siedepunkt des Benzols eine Umlagerung des Rhodanids in das isomere Senföl nicht stattfindet; in der Tat zeigte sich, daß stundenlanges Erwärmen auf 80°. 90°, ja sogar auf 100° die Substanz intakt läßt, daß sie infolgedessen auch bequem in der Wärme aus α, γ -Butadien- α, δ -dibromid und Alkalirhodanid dargestellt werden kann. Im Vergleich zum Allylrhodanid ist also die Tendenz des ungesättigten Restes, sich vom Schwefel loszulösen, geringer. Erst wenn man mit der Temperatur auf 150° heraufgeht, verändert sich das Rhodanid sehr schnell, es erleidet aber dabei eine tiefgreifende Zersetzung, einerlei ob bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum gearbeitet wird, und erlaubt kein wohldefiniertes Produkt zu fassen. Unter Berücksichtigung der Verhältnisse beim gesättigten Tetramethylen-dirhodanid, $\text{NC.S}.[\text{CH}_2]_4.\text{S}.\text{CN}$, das sich bei höherer Temperatur als ganz beständig erweist, im Vergleich zum isomeren Senföl $\text{S}:\text{C}:\text{N}.[\text{CH}_2]_4.\text{N}:\text{C}:\text{S}$), das durch Temperatur-Steigerung schnell verändert und verharzt wird, kann man wohl mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der Verharzung des β -Butenylen-dirhodanids bei 150° eine Umlagerung in das zugehörige Senföl vorangeht.

Das Tetramethylen-dirhodanid kann in der üblichen Weise leicht dargestellt werden und läßt sich genau so wie das Pentamethylen-dirhodanid²⁾ unzersetzt destillieren. Beim ersten Fraktionieren verflüchtigte sich alles unter 18 mm Druck bei 200—218° als dickes, gelbes Öl (Ausbeute 75%), dem noch ein Mercaptan-Geruch anhaftete. Beim zweiten Destillieren konnte unter 14 mm ein kleiner Vorlauf (175—193°) abgetrennt werden, worauf der Rest konstant bei 193—195° überging.

0.1453 g Sbst.: 0.2240 g CO_2 . 0.0651 g H_2O . — 0.2307 g Sbst.:
0.6285 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 41.82, H 4.68, S 37.23

Gef. » 42.06. » 5.01. » 37.42

1) vergl. weiter unten.

2) J. v. Braun und A. Trimpler, B. 43, 545 [1910]

Wie das ungesättigte Rhodanid tritt auch das Tetramethylen-dirhodanid mit Thio-benzoessäure leicht in Reaktion. Das Reaktionsprodukt — Tetramethylen-bis-dithiourethan, $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ —, welches der eine von uns schon früher in nicht ganz reiner Form aus dithio-carbaminsäurem Ammonium und α, δ -Dijodbutan erhalten hatte¹⁾, schmilzt bei 154° und spaltet mit Alkali das Tetramethylen-thioglykol ab.

0.0700 g Sbst.: 0.0765 g CO_2 , 0.0315 g H_2O . — 0.0914 g Sbst.: 0.3530 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$. Ber. C 29.97, H 5.03, S 53.35.

Gef. » 29.81, » 5.04, » 53.04.

Zum Tetramethylen-disenföl, $\text{S}:\text{C}:\text{N}:[\text{CH}_2]_4:\text{N}:\text{C}:\text{S}$, das uns einerseits des speziellen Zweckes der Arbeit wegen — zum Vergleich seiner Eigenschaften mit denen des Tetramethylendirhodanids — dann aber auch allgemein als erster Repräsentant der aliphatischen Disenföle interessierte, kann man vom Tetramethyldiamin aus gelangen; nur darf man nicht nach der Hofmannschen Quecksilberchlorid-Methode arbeiten, sondern muß das Thiuramdisulfid-Verfahren des einen von uns anwenden.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Tetramethyldiamin, die man am bequemsten durch Kochen des Chlorhydrats der Base mit der berechneten Menge einer Lösung von Natrium in Alkohol herstellt, mit Schwefelkohlenstoff (1 Mol.), so fällt langsam beim Abkühlen das dithio-carbaminsäure Tetramethyldiamin als weißer, bei 150° schmelzender Niederschlag aus; das Filtrat liefert mit Äther eine zweite, etwas weniger reine Fällung. Kocht man das Salz mit wäbrigem Sublimat, extrahiert dann mit Äther und äthert ab, so bleibt eine kleine Menge eines Öls zurück, das sich zum Teil mit Anilin zu dem weiter unten beschriebenen N, N' -Diphenyl-tetramethylen-disulfoharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, verbindet; aus der Menge des Harnstoffs folgt, daß die Senfölbildung zu höchstens 2.5% stattgefunden hat.

Um nach dem Braunschen Verfahren, das jede Erwärmung zu vermeiden gestattet, das Senföl zu bereiten, versetzt man die alkoholische Tetramethyldiamin-Lösung mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff, nach 15 Min. unter starker Kühlung mit 1 At. Jod, dann die klar und farblos gewordene Flüssigkeit mit einer Lösung von 2 At. Natrium in Alkohol und schließlich mit 1 At. Jod; man gießt dann die durch Schwefel getrübe Flüssigkeit in angesäuertes Wasser, extrahiert mit Äther, trocknet über Chlorcalcium, äthert ab, wobei sich noch etwas Schwefel ab-

¹⁾ B. 42, 4568 [1909].

scheidet, und wiederholt das Ausäthern und Abäthern; das zurückbleibende Öl verreibt man mit Petroläther, wobei in geringer Menge ein fester Körper abgeschieden wird, und verjagt den Petroläther im Vakuum. Es bleibt in einer Ausbeute von 40% ein gelbes Öl zurück, das — namentlich in der Wärme — starken Senf-öl-Geruch zeigt und eine Reihe charakteristischer Sulfoharnstoffe liefert. Im übrigen ist aber die Verbindung, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, ungemein veränderlich. Schon nach 8-tägigem Stehen in der Kälte löst sie sich nicht mehr klar in Äther, beim Erwärmen tritt alsbald völlige Zersetzung ein. Es ist charakteristisch und eigentlich unerwartet, daß die zweimalige Wiederholung des Komplexes S:C:N. in einer aliphatischen Kette die Zersetzlichkeit ebenso steigert, wie das zweimalige Auftreten des Komplexes O:C:N.¹⁾

Der mit Anilin entstehende *N,N'*-Diphenyl-sulfoharnstoff (s. o.) ist leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol löslich und schmilzt bei 169°.

0.1218 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1113 g Sbst.: 0.1466 g BaSO₄.

C₁₈H₂₂N₄S₂. Ber. N 15.63, S 17.89.
Gef. » 15.61, » 18.09.

Der *N,N'*-Dimethyl-[tetramethylen-disulfoharnstoff]—gebildet bei längerem Stehen des Senföls mit alkoholischem Methylamin und Ausspritzen mit Wasser — stellt ein feinkrystallinisches Pulver dar und schmilzt bei 128°.

0.1306 g Sbst.: 27 ccm N (17°, 759 mm).

C₈H₁₈N₄S₂. Ber. N 23.91. Gef. N 24.3.

Der Tetramethylen-disulfoharnstoff H₂N.CS.NH. $[\text{CH}_2]_4$.NH.CS.NH₂, in ähnlicher Weise mit alkohol. Ammoniak gebildet, ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 198°.

0.1306 g Sbst.: 0.1450 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

C₆H₁₄N₄S₂. Ber. C 34.91, H 6.84.
Gef. » 35.26, » 7.21.

Haftfestigkeit der Tetramethylen- und der β -Butenylen-Kette am Stickstoff.

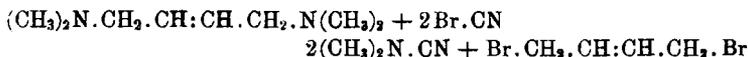
1.4-Tetramethyldiamino-buten-(2), (CH₃)₂N.CH₂.CH:CH.CH₂.N(CH₃)₂, konnten wir aus festem α,γ -Butadien- α,δ -dibromid und stark überschüssigem 25-proz. benzolischem Dimethylamin (6 Mol.) mit fast derselben Ausbeute (58%) wie Willstätter und Wirth²⁾ (62%) gewinnen. Wenn man es in

¹⁾ J. v. Braun und H. Deutsch, B. 45, 2199 [1912].

²⁾ B. 46, 535 [1913].

ätherischer Lösung vorsichtig mit Bromcyan versetzt (ohne Verdünnungsmittel ist die Reaktion zu heftig), so scheidet sich fast momentan ein farbloser, sehr hygroskopischer Niederschlag (A) ab. Das Filtrat verflüchtigt sich beim Destillieren unter 14 mm bei 45—65°, ist stark brom-haltig, und die letzten Tropfen des Destillats erstarren momentan zu den bei 51° schmelzenden Krystallen des *trans*- α, γ -Butadien- α, δ -dibromids.

Um das offenbar nach der Gleichung:



neben dem Bromid gebildete *N*-Dimethyl-cyanamid zu fassen, wurde das Gesamtdestillat mit etwas überschüssigem benzolischem Trimethylamin versetzt, die sich schnell bildende diquartäre Verbindung $\text{Br} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}$, die sich mit der auf S. 3546 beschriebenen identisch erwies:

0.1051 g Sbst.: 0.1186 g Ag Br,

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 48.13, Gef. Br 48.02,

abfiltriert, das Filtrat zur Vertreibung des überschüssigen Trimethylamins eingedampft, mehrfach mit Äther versetzt, der Äther abdestilliert und der ölige, angenehm nach Dimethyl-cyanamid riechende Rückstand durch 3-stündiges Kochen mit 20-proz. alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure verseift. Nach dem Alkalisich-machen wurde das Dimethylamin übergetrieben und als Chlorhydrat und Platinsalz identifiziert. Das letztere schmolz bei 208° und ergab:

0.0962 g Sbst.: 0.0378 g Pt.

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 39.19, Gef. Pt 39.20.

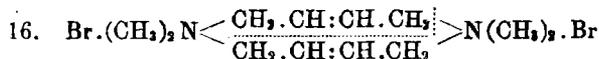
Der Niederschlag A konnte aus Alkohol-Äther umkrystallisiert werden, schmolz dann bei 242° und besaß die erwartete Zusammensetzung einer quartären, aus der Ausgangsbasis und Butadien-dibromid zusammengesetzten Verbindung:

0.1882 g Sbst.: 0.1980 g Ag Br.

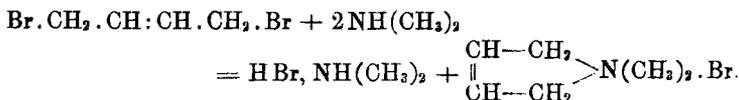
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 44.89, Gef. Br 44.78.

Mit Platinchlorid wurde ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Platinsalz erhalten, das in goldgelben Oktaedern krystallisierte und bei 294° schmolz.

Um zu entscheiden, ob in A die eigentlich zu erwartende diquartäre Verbindung (16), oder das durch Spaltung möglicherweise



entstandene *N*-Dimethyl-pyrroliniumbromid vorliegt, wurde das letztere synthetisch dargestellt. Es ist zu fassen, wenn man das Butadien-dibromid statt mit überschüssigem, nur mit 2 Mol. Dimethylamin behandelt:



Man erwärmt die Komponenten einige Stunden in 20-proz. Benzol-Lösung auf 100°, schüttelt mit verd. Salzsäure durch, macht stark alkalisch und überschichtet mit Äther: von dem abgeschiedenen dunklen Öl geht nur ganz wenig (7% d. Th.) als *N,N'*-Tetramethyl-1.4-diaminobuten in den Äther, die ätherunlösliche, quartäre Verbindung erstarrt zum Unterschied von A auch bei starkem Abkühlen nicht und konnte auch durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther nicht krystallisiert erhalten werden. Auch das Platinsalz ist verschieden: es zeichnet sich zwar auch durch Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol aus, schmilzt aber bereits bei 242° und im Gemisch mit dem Platinsalz von A bei 238°.

0.1452 g Sbst.: 0.0470 g Pt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 32.30. Gef. Pt 32.37.

Es scheint demnach, daß in dem Einwirkungsprodukt von α, γ -Butadien- α, δ -dibromid auf α, δ -Tetramethyldiaminobuten tatsächlich ein 10-gliedriger Ring (16) vorliegt.

Ganz anders, als mit dem ungesättigten Tetramethyldiaminobuten reagiert Bromcyan mit der gesättigten Base.

Zum *N,N'*-Tetramethyl-1.4-diaminobutan kann man auf dem vorhin eingeschlagenen Wege nicht kommen: die Tendenz zur Ringbildung ist eine so große, daß selbst, wenn man Dimethylamin in sehr großem Überschuß auf 1.4-Dibrombutan einwirken läßt, lediglich *N*-Dimethylpyrrolidiniumbromid, $[\text{CH}_2]_4 > \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Br}$, entsteht. Wir schlugen daher, um die ditertiäre Base zu fassen, den schon von Willstätter und Heubner¹⁾ benutzten Weg ein, der den Zerfall des *N,N'*-Hexamethyltetramethylenammoniumhydroxyds, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$, benutzt, stellen aber das Ausgangsmaterial nicht durch erschöpfende Methylierung des Putrescins, sondern aus Trimethylamin und 1.4-Dibrombutan (vergl. S. 3546) dar. Beim Zerfall des Hydroxyds fanden wir, daß die Ausbeute an der bei 169° siedenden ditertiären Base eine äußerst geringe ist und nur 4–5% beträgt, ganz im Einklang mit der von dem einen von uns gefundenen Tatsache²⁾, daß bei den Hydroxyden $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ die Ausbeute an ditertiären Tetramethylbasen mit abnehmendem *n* stark abnimmt (sie beträgt etwas über 50% bei *n* = 10, und 11% bei *n* = 5).

In dem Vorlauf des *N,N'*-Tetramethyl-1.4-diaminobutans findet sich eine hauptsächlich bei 82–85° siedende Base von ungesättigtem Charakter, wahrscheinlich das *N*-Dimethyl- γ -butenylamin, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, über deren Auftreten Willstätter und Heubner nichts berichten, die aber — wie aus früher von dem einen von uns entwickelten Gesetzmäßigkeiten³⁾ zu erwarten war — hier sicher auftreten muß.

1) B. 40, 3369 [1907].

2) J. v. Braun, A. 386, 272 [1911].

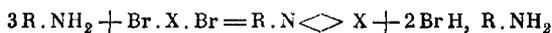
3) l. c.

Bringt man *N,N'*-Tetramethyl- α, δ -diaminobutan mit ätherischem Bromcyan zusammen, so findet eine sehr energische Reaktion statt, und es scheidet sich ein dickes, farbloses Öl ab, während in der ätherischen Flüssigkeit kaum etwas verbleibt; insbesondere war es uns nicht möglich, in dem äußerst geringen, öligen Rückstand Dicyanamid nachzuweisen. Löst man das Öl in Wasser, verwandelt in das Chlorid und behandelt mit Platinchlorid, so bekommt man ein aus Wasser mit Alkohol fällbares, um 240° herum schmelzendes Platinsalz, das in seiner Zusammensetzung auf ein Gemisch von $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}]_2\text{PtCl}_4$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ hinweist. Es wird also lediglich an dem einen Ende des Moleküls der Base oder an beiden Enden Brommethyl herausgespalten, das sich dann in bekannter Weise weiter an basische Gruppen addiert.

Ringbildungs-Tendenz der Tetramethylen- und β -Butenylene-Kette.

Wie schon das Verhalten gegen Dimethylamin zeigt, ist das *trans*- α, γ -Butadien- α, δ -dibromid, bei dem, wie man sich leicht am Modell überzeugen kann, die nach den Bromatomen hinlaufenden Valenzen der endständigen Kohlenstoffatome einander fast parallel gerichtet sind, dennoch im Stande mit Stickstoff einen Ringschluß zu geben. Im Vorhergehenden wurde stillschweigend angenommen, daß dieser Ringschluß ein monomolekularer sei, aber ein strikter Beweis dafür konnte nicht erbracht werden.

Um diese Ringschluß-Frage einwandfreier zu prüfen, gingen wir vom Dimethylamin zu primären Basen über. Aus den weiter unten über das 4-Amino-antipyrin mitgeteilten Versuchen folgt, daß bei Anwendung der nach der Gleichung:



berechneten Mengen der beim 1,4-Dibrom-butan quantitativ verlaufende monomolekulare Ringschluß, beim 1,4-Dibrom-buten-(2) nur zu 40% erfolgt, die beim Anilin mit überschüssigem Amin (8 Mol.) angestellten Versuche haben gezeigt, daß während beim Dibrom-butan der Ringschluß unverändert in quantitativer Weise stattfindet, er beim ungesättigten Bromid nur in Spuren wahrnehmbar ist. Vom Standpunkt der üblichen Spannungstheorie mit ihren auf gerichteten Valenzen beruhenden Annahmen ist dieses Resultat jedenfalls sehr bemerkenswert und zeigt von neuem, welche Lücken diese Theorie aufweist.

Das flüssige *cis*- α, γ -Butadien- α, δ -dibromid haben wir bei unseren Ringschlußversuchen mit 4-Amino-antipyrin und Anilin, und ebenso auch mit Schwefelkalium, das mit dem *trans*-Bromid monomolekular gar nicht reagiert, gar nicht berücksichtigen können, da ja die Umsetzungen sich in der Wärme abspielen; würde sich eine Umlagerung vermeiden lassen, dann würde sich vermutlich, da die punktierten Valenzen $\dots \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \dots$ hier einen Winkel von rund 71° miteinander bilden, jedenfalls eine erhebliche Verschiedenheit gegenüber der *trans*-Verbindung zeigen.

Erwärmt man auf dem Wasserbade 1.4-Dibrom-butan 1 Stde. im angegebenen Verhältnis mit Anilin, löst die gebildete zähflüssige Masse in Säure, scheidet die Base ab und fraktioniert, so geht das noch unbekannte *N*-Phenyl-pyrrolidin, $[\text{CH}_2]_4 > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, nachdem das Anilin sich verflüchtigt hat, bei etwa 115—130° (14 mm) ohne Rückstand über. Man entfernt kleine Mengen Anilin mit Benzol-sulfochlorid und erhält ein nunmehr ziemlich scharf bei 124° siedendes Produkt.

0.1164 g Sbst.: 0.3478 g CO_2 , 0.0976 g H_2O .
 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 81.58, H 8.90.
 Gef. » 81.52, » 9.38.

Die Base stellt eine nicht unangenehm riechende, anfangs wasserhelle, sich an der Luft schnell bräunende Flüssigkeit dar. Ihr in kaltem Alkohol schwer lösliches Pikrat schmilzt bei 114°, das in Alkohol leicht lösliche Jodmethylat bei 150°.

0.1261 g Sbst.: 0.1020 g AgJ.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NJ}$. Ber. J 43.90. Gef. J 43.72.

Mit salpetriger Säure färbt sich die Base intensiv rot.

Das unter gleichen Bedingungen mit α, γ -Butadien- α, δ -dibromid und Anilin erhaltene Produkt gibt beim Destillieren (14 mm) 1. bis 110° Anilin, 2. eine sehr kleine Zwischenfraktion bis 200°, 3. mit 24% Ausbeute eine Fraktion 235—245° und 4. einen bis weit über 300° siedenden Rest.

(2) enthält, wie aus dem Verhalten gegen Benzol-sulfochlorid zu entnehmen ist, neben Anilin in Spuren eine tertiäre Base — wohl das *N*-Phenyl- Δ^9 -pyrrolin, $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

(4) dürfte ein Gemisch etlicher durch Zusammentritt mehrerer Dibromid- und Anilin-Moleküle gebildeter Verbindungen darstellen.

(3) ist recht einheitlich und stellt das *symm.*-1.4-Dianilino-buten-(2), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dar.

0.1344 g Sbst.: 0.4007 g CO_2 , 0.0957 g H_2O . — 0.1534 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 744 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 80.62, H 7.61, N 11.76.
 Gef. » 80.93, » 7.80, » 11.91.

Die Base ist von zäher Beschaffenheit und läßt sich am besten durch die *N, N'*-Bis-Nitrobenzoyl-Verbindung charakterisieren, die aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 210° krystallisiert.

0.0872 g Sbst.: 8 ccm N (18°, 750 mm).
 $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.62.

Kocht man α, γ -Butadien- α, δ -dibromid in wäßrig-alkoholischer Lösung — ganz entsprechend den Verhältnissen bei der Darstellung des Tetrahydro-thiophens¹⁾ — mit Schwefelkalium, so bekommt man

1) B. 43, 545 [1910].

kaum eine Spur eines flüchtigen Produkts, sondern lediglich eine hochmolekulare, kautschuk-ähnliche Masse.

4-Pyrrolidino- (13) und - Δ^3 -Pyrrolino-antipyryn (12).

Beim Erwärmen von 4-Amino-antipyryn (3 Mol.) mit 1.4-Dibrom-butan (1 Mol.) auf dem Wasserbade erhält man zunächst eine dünnflüssige Schmelze, die aber bald dickflüssig wird und nach $\frac{3}{4}$ Stdn. den süßlichen Bromid-Geruch verliert. Wenn man dann in verd. Säure löst, von geringen Verunreinigungen filtriert und konz. Soda-Lösung zusetzt, so scheidet sich, während Amino-antipyryn in Lösung bleibt, die tertiäre Base quantitativ als gelber Niederschlag ab, der sich leicht in Alkohol, Chloroform, Ligroin, weniger leicht in Äther löst und aus wenig Äther in Form gut ausgebildeter Krystalle vom Schmp. 128° gewonnen werden kann.

0.1204 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₁₅H₁₉ON₃. Ber. C 70.16, H 7.44.

Gef. » 70.38, » 7.22.

Das 4-Pyrrolidino-antipyryn, das sich übrigens auch bequem durch Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung gewinnen läßt, bildet ein öliges Chlorhydrat und ein öliges Jodmethylat; in konz. Salzsäure löst es sich mit schwachgelber Farbe, die beim Verdünnen in weinrot übergeht.

Zur Umsetzung von 4-Amino-antipyryn mit 1.4-Dibrom-butan-(2) muß man — da die Reaktion sonst zu heftig erfolgt — ein Verdünnungsmittel anwenden und wählt als solches zweckmäßig Aceton. Hat man Base und Bromid im Verhältnis 3 Mol. : 1 Mol. genommen und setzt, nachdem das Bromid nach etwa 3-stündigem Kochen verschwunden ist, Wasser und Soda-Lösung zu, so kann man das 4- Δ^3 -Pyrrolino-antipyryn durch fraktionierte Fällung von den komplizierteren Umsetzungsprodukten trennen. Das erstere fällt schon in großer Verdünnung aus und kann durch 3-maliges Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit verd. Natriumcarbonat, schließlich durch Aufnehmen in Chloroform und Zusatz von Äther (der sie als einziges Lösungsmittel sehr schwer löst) rein gewonnen werden. Es schmilzt bei 155° und ähnelt im Aussehen und in der Beschaffenheit seines Chlorhydrats dem 4-Pyrrolidino-antipyryn.

0.1555 g Sbst.: 22.2 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₅H₁₇ON₃. Ber. N 16.47. Gef. N 16.49.

Die Ausbeute beträgt nur 40% d. Th. Durch konz. Natriumcarbonat fällt aus dem Filtrat vom Pyrrolino-antipyryn ein dunkles, halbfestes, bromfreies Produkt aus, das zweifellos ein Gemisch mehrerer höhermolekularer Stoffe darstellt.

N,N'-Tetramethyl-*N,N'*-di- γ -oxypropyl-tetramethylen-diammoniumbromid (10) und *N,N'*-Tetramethyl-*N,N'*-di- γ -oxypropyl- β -butenylendiammoniumbromid (9).

γ -Oxypropyl-dimethyl-amin, $\text{OH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, reagiert mit 1.4-Dibrom-butan ziemlich schnell, wenn man ohne Lösungsmittel arbeitet, so daß bei 100° die Vereinigung nach 2 Stdn. eine quantitative ist. Das mit Alkohol und Äther isolierte Produkt schmilzt scharf bei 194° und ist nur schwach hygroskopisch.

0.1271 g Sbst.: 0.1837 g CO_2 , 0.0936 g H_2O . — 0.2312 g Sbst.: 0.2060 g AgBr.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. C 39.81, H 8.12, Br 37.85.
 Gef. » 39.43, » 8.24, » 37.92.

1.4-Dibrom-buten-(2) wird zweckmäßig in benzolischer Verdünnung zur Reaktion gebracht, die schon in der Kälte schnell verläuft. Das Reaktionsprodukt erweist sich bei Anwendung des festen und des flüssigen Bromids identisch: es ist sehr stark hygroskopisch, schmilzt bei 188°:

0.1132 g Sbst.: 0.1669 g CO_2 , 0.0772 g H_2O . — 0.3071 g Sbst.: 0.2740 g AgBr.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. C 40.00, H 7.68, Br 38.04,
 Gef. » 40.22, » 7.63, » 37.97,

und liefert nach der Umwandlung in das Chlorid ein Platinsalz, das erst ölig ausfällt, beim Reiben aber schnell erstarrt. Es schmilzt bei 213°.

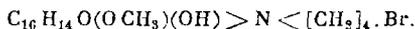
1.4-Dinorkodeyl-buten-(2) (11).

Beim Erwärmen von 1.4-Dibrom-buten-(2) mit überschüssigem Norkodein (6 Mol.) in Chloroform-Lösung und Aufarbeiten der Reaktionsmasse in der beim Cinnamyl-norkodein beschriebenen Weise erhielten wir die ditertiäre Base in Form eines gleichfalls flockigen Niederschlags, der sich aber durch Behandlung mit Äther und Petroläther nicht reinigen ließ. Einen zur Reindarstellung führenden Weg fanden wir erst in der Beobachtung, daß das in der Wärme in Wasser leicht lösliche Sulfat sich beim Abkühlen fast quantitativ, fein krystallinisch und einheitlich abscheidet. Es wurde abgesaugt, in viel Wasser gelöst und mit Soda zerlegt. Das gut getrocknete 1.4-Dinorkodeyl-buten-(2) erwies sich als fast rein.

0.1068 g Sbst.: 0.2847 g CO_2 , 0.0695 g H_2O .
 $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 73.28, H 6.80.
 Gef. » 72.80, » 7.27.

Die Base ist außer in Petroläther in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schmilzt bei 132° nach vorhergehendem Sintern von 125° ab, liefert ein im Gegensatz zum Sulfat leicht lösliches Chlorhydrat und ein flockiges tonerdeähnliches Platinsalz und Pikrat.

α, δ -Dibrom-butan wirkt — wie zu erwarten war — auf Norkodein ähnlich dem α, ε -Dijod-pentan¹⁾ ausschließlich unter Bildung von Norkodeinium-pyrrolidiniumbromid,



dessen Untersuchung kein weiteres Interesse bot.

1.4-Dihydrocupreyl-butan (15) und 1.4-Dihydrocupreyl-buten-(2) (14).

Wenn man überschüssiges Hydro-cuprein (4 Mol.)²⁾, gelöst in der äquivalenten Menge alkohol. Kalis, mit α, δ -Dibrom-butan (1 Mol.) unter Durchleiten von Wasserstoff kocht, nach 6 Stdn. den Alkohol mit Dampf abbläst, die zurückbleibende feste, braune Substanz mit Alkali wäscht und trocknet, so erweist sie sich — zweifellos dank der Anwesenheit quartärer Bromide — als bromhaltig. Zur Reinigung wurde die Masse in Chloroform gelöst und erst mit Lauge, dann mit verd. Säure ausgeschüttelt, die sauren Auszüge mit Soda versetzt, die fast farblose Fällung in Chloroform gelöst und mit Äther gefällt. Das 1.4-Dihydrocupreyl-butan schwärzt sich bei 232°. In Alkohol und Chloroform ist es leicht, in Äther fast gar nicht löslich. Die Ausbeute beträgt 56% d. Th.

0.0985 g Sbst.: 0.2684 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

C₄₂H₃₄O₄N₄. Ber. C 74.29, H 8.02.

Gef. » 74.34, » 8.45.

Mit 1.4-Dibrom-buten-(2) wurde die Umsetzung in derselben Weise vorgenommen, lieferte aber — wegen der Angreifbarkeit des ungesättigten Bromids durch Alkohol — nur eine Ausbeute von 33% an reinem 1.4-Dihydrocupreyl-buten-(2).

0.1035 g Sbst.: 0.2808 g CO₂, 0.0763 g H₂O.

C₄₂H₃₂O₄N₄. Ber. C 74.52, H 7.75.

Gef. » 74.02, » 8.25.

Die Verbindung schwärzt sich bei 200° und schmilzt zwischen 215° und 218°. Sie zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der gesättigte Butankörper, entfärbt aber sofort schwefelsaure Permanganat-Lösung.

1) J. v. Braun, B. 52, 1999 [1919].

2) Der Überschuß dient zur Einschränkung der Anlagerung des Bromids an die basischen Stickstoffatome.