

177. Julius v. Braun: Die Einwirkung flüssigen Ammoniaks auf organische Halogenverbindungen.

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

(Eingegangen am 23. März 1937.)

Durch Einwirkung wäßrigen oder alkoholischen Ammoniaks auf organische Halogenverbindungen lassen sich bekanntlich primäre Amine — allgemein gesprochen — nicht gut gewinnen: die Bildung sekundärer und tertiärer Basen und eventuell sogar quartärer Halogenide tritt als Konkurrenz-Reaktion zu stark in die Erscheinung. Das kommt vermutlich nicht allein von der zu geringen Konzentration des NH_3 , auch nicht vom Einfluß des Lösungsmittels¹⁾, sondern wohl auch daher, daß unter den für die Umsetzung notwendigen Temperaturbedingungen die Geschwindigkeit, mit der sich RHlg mit NH_3 umsetzt, nicht allzu verschieden von der Geschwindigkeit der Umsetzung von RNH_2 mit RHlg bzw. von R_2NH mit RHlg ist. Wenn das richtig ist, dann muß die Verwendung von flüssigem Ammoniak voraussichtlich die Bildung des primären Amins fördern.

Es ist sehr eigenartig, daß sich im wissenschaftlichen Schrifttum über die Einwirkung flüssigen Ammoniaks auf organische Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen kaum etwas findet²⁾: die einzige, diesen Gegenstand berührende Arbeit ist die von A. Stähler aus dem Jahre 1914 über die Einwirkung von flüssigem NH_3 auf Äthyl- und Äthylchlorid³⁾; sie ist aber undurchsichtig und führt zu keinen verwertbaren Schlüssen. Die Veranlassung, mich mit dieser Frage experimentell näher zu befassen, war die kürzlich⁴⁾ mit W. Pinkernelle durchgeführte Darstellung des für die Spermidinsynthese erforderlichen Monobenzoyl-putrescins, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{NH}_2$, und seines Homologen $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NH}_2$. Beide sind aus den Chlor-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_n\text{Cl}$ ($n = 4$ oder 5) über die Jod- und die Nitro-Verbindungen erhältlich, aber das Arbeiten ist etwas umständlich, und die Ausbeuten lassen zu wünschen übrig. Nachdem wir uns nun durch einige orientierende Versuche hier und bei mehreren anderen halogenhaltigen Stoffen überzeugt hatten, daß mit flüssigem Ammoniak eine recht glatte Einführung der NH_2 -Gruppe in das Molekül gelingt, habe ich in den letzten Jahren eine Reihe jüngerer Mitarbeiter veranlaßt, die Reaktion auf breiterer Grundlage zu prüfen.

Das Arbeiten mit flüssigem Ammoniak ist sehr einfach: vielfach kommt man mit einem größeren, in seinem unteren Teil kalibrierten Bombenrohr aus Glas aus, das unter passender Kühlung mit der Substanz und dem gewünschten Volumen Ammoniak gefüllt, zugeschmolzen und dann bei der gerade gewünschten Temperatur aufbewahrt wird, oder aber — und das ist wegen der gelegentlichen, nicht ganz harmlosen Explosionen sicherer — man benutzt ein birnenförmiges, nach oben verjüngtes, mit einem fest aufschraubbaren kleinen Manometer versehenes, auf 50 Atmosphären geeichtes Stahlgefäß von 500—1000 ccm Inhalt, in das man nach Einfüllung der Substanz und Abkühlung aus einem kalibrierten U-Rohr das mit CO_2 -Toluol abgekühlte

¹⁾ vergl. dazu Dhommée, Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 166 [1901], über die Umsetzung von Benzylchlorid mit Ammoniak.

²⁾ In der Industrie wird dagegen, wie es scheint, gelegentlich von der Einwirkung flüssigen Ammoniaks Gebrauch gemacht.

³⁾ B. **47**, 901 [1914].

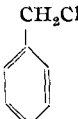
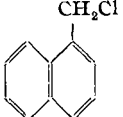
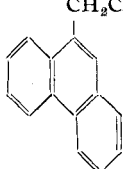
⁴⁾ B. **67**, 1056 [1934].

flüssige NH_3 durch ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr in der gewünschten Menge hineinpreßt. Nach Öffnung des Glasrohres bzw. der Stahlbirne, die natürlich vorher gut abgekühlt werden müssen, läßt man das überschüssige NH_3 verdunsten, nimmt die basischen Produkte der Reaktion mit verd. Säure auf und trennt die primären, sekundären und evtl. tertiären Basen.

Die erste, mit gewöhnlichen Halogenverbindungen der Fettreihe ausgeführte Versuchsreihe zeigte, daß in der Tat alle drei Typen von Aminen sich bilden, daß aber, wie die folgende Tabelle deutlich vor Augen führt, unter gleichen Bedingungen die Ausbeute an primärem Amin, die schon in den niederen Reihen viel höher als beim Arbeiten mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak ist, gewaltig steigt, wenn das Molekulargewicht des Halogenids zunimmt.

| | Prim. Base | Sek. Base |
|---|------------|-----------|
| $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ | 10% | 80% |
| $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ | 45% | 43% |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ | 90% | wenig |

Das gleiche macht sich bei Verbindungen mit in das Molekül eingebauten Ringen bemerkbar, wie die folgenden drei Beispiele zeigen:

| | Flüss. NH_3 | | | Alkoh. NH_3 | | |
|---|----------------------|------|-------|----------------------|------|-------|
| | prim. | sek. | tert. | prim. | sek. | tert. |
|  | 53 | 39 | — | 9 | 35 | 48 |
|  | 72 | 20 | — | 11 | 38 | 47 |
|  | 70 | 26 | — | 29 | 25 | 43 |

Die praktische Nutzenanwendung dieser Regel ist, daß höhermolekulare primäre Amine, unabhängig von Einzelheiten ihrer Konstitution und ihrer mehr oder weniger komplizierten Zusammensetzung, leicht zugänglich gemacht werden können, wenn nur ihr Molekulargewicht hoch genug ist. Das ist, abgesehen von dem großen Material, das sich in letzter Zeit dank der Durchführung der katalytischen Hydrierung höherer Fettsäuren und Naphthensäuren zu primären Alkoholen bietet, auch der Fall bei einer Reihe von anderen Stoffklassen, von denen wir folgende geprüft haben:

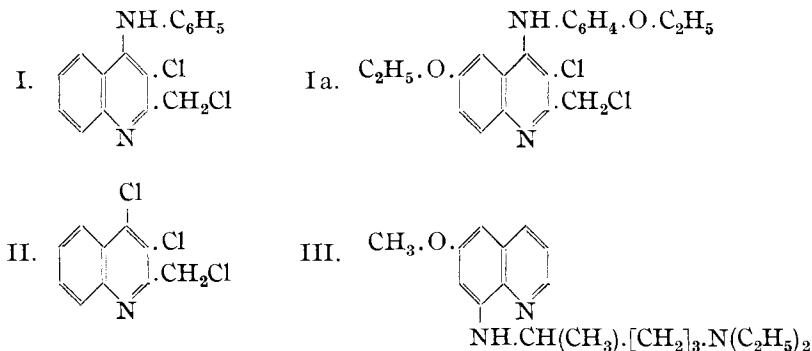
1) Ätherbasen: $C_6H_5O.[CH_2]_3.NH_2$, das sich aus $C_6H_5.O.[CH_2]_3.Br$ mit wässrigem oder alkoholischem NH_3 kaum bildet, während $C_6H_5.O.[CH_2]_2.NH_2$ aus $C_6H_5.O.[CH_2]_2.Br$ in immerhin greifbarer Menge entsteht, wird mit flüssigem NH_3 leicht gewonnen.

2) Sekundär-primäre und tertiär-primäre Diamine: $C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.NH_2$, $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.NH_2$, $C_6H_5.N(C_2H_5).CH_2.CH_2.NH_2$, $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, die aus $C_6H_5.NH.[CH_2]_2.Cl$, $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.Br$ usw. mit alkoholischem NH_3 auch nur in untergeordnetem Maße gebildet werden, entstehen mit flüssigem NH_3 in ausgezeichneter Ausbeute. Sie gaben uns u. a. ein willkommenes Material für die bequeme Darstellung der noch unbekanntenen unsymmetrischen, sekundär-primären Methyl-derivate des Äthylen- und Trimethylen-diamins: $CH_3.NH.[CH_2]_2.NH_2$ und $CH_3.NH.[CH_2]_3.NH_2$.

3) Monoacylierte Diamine: Die eingangs erwähnten, bisher auf umständlichem Wege gewonnenen zwei Derivate des Putrescins und Cadaverins, $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_4.NH_2$ und $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5.NH_2$, können aus den Chlorverbindungen $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_4.Cl$ und $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5.Cl$ mit flüssigem Ammoniak sehr ergiebig gewonnen werden.

4) Decarboxy-peptide mit Decarboxy-ornithin und Decarboxy-lysin als Bausteinen (z. B. $NH_2.CH(CH_3).CO.NH.[CH_2]_5.NH.CO.CH(CH_3).NH_2$ aus $Br.CH(CH_3).CO.NH.[CH_2]_5.NH.CO.CH(CH_3).Br$), von denen in der nachfolgenden Arbeit die Rede ist, sind mit Hilfe von flüssigem NH_3 bequem zugänglich.

5) Chinolin-Derivate mit zum N benachbart befindlicher Gruppe CH_2Cl , wie sie nach Versuchen des einen von uns und A. Heymons⁵⁾ aus Chlor-acetanilid mit PCl_5 entstehen (Base I) bzw. daraus mit HCl gebildet werden (Base II), setzen sich mit flüss. NH_3 , im Gegensatz zum alkoholischen,

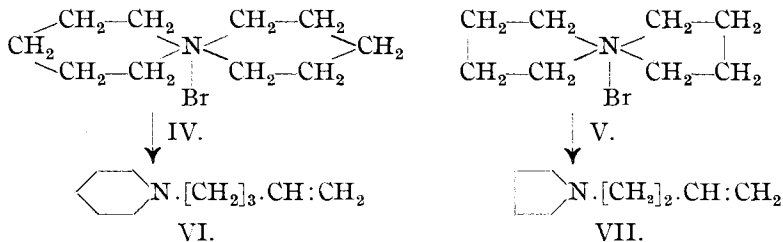


im wesentlichen so um, daß das nicht im Kern gebundene Cl durch NH_2 ersetzt wird. Die Verbindungen bieten Interesse in pharmakologischer Richtung, da die Verlängerungsmöglichkeit der gebildeten CH_2NH_2 -Gruppe durch basisch substituierte Reste, entsprechend der dem Plasmochin (III) zugrunde liegenden Idee, gegeben ist. — Die angeführten Beispiele mögen genügen, um die vielseitige Anwendungsmöglichkeit des neuen Arbeits-

⁵⁾ B. 63, 3191 [1930].

verfahrens zu zeigen, und es ist nicht zu zweifeln, daß man davon noch in vielen anderen Fällen bequemen Gebrauch wird machen können. Mit einigen Worten sei zum Schluß nur noch auf das Verhalten von Dihalogen-Verbindungen gegen flüssiges Ammoniak hingewiesen.

Solche Verbindungen und ihr normales Verhalten sind bereits unter 4) erwähnt. Sie bieten keine Besonderheiten, weil die Halogenatome im Molekül weit genug voneinander entfernt sind, und das gleiche zeigt sich auch in einfacheren Fällen, z. B. beim 1.11-Dichlor-undecan $\text{Cl}[\text{CH}_2]_{11}\text{Cl}$, das im wesentlichen in der erwarteten Weise das Diamin $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{NH}_2$ liefert. Rücken die Halogenatome näher zueinander, so tritt die große Tendenz zur Ringbildung in den Vordergrund: 1.5-Dibrom-pentan und 1.4-Dibrom-butan liefern nur ganz wenig Cadaverin bzw. Putrescin, ebenso ganz wenig Piperidin und Pyrrolidin, und gehen der Hauptmenge nach in die von früher her⁶⁾ schon bekannten quartären Spiran-Verbindungen IV und V über; man kann sie bequem in Form der aus ihnen mit Alkali entstehenden ungesättigten tertiären Basen VI und VII fassen:



Beim Übergang zum 1.3-Trimethylenbromid verschwindet die Ringbildungstendenz weitgehend, und als Reaktionsprodukte mit flüssigem NH_3 erscheinen 1) das leicht herauszuarbeitende und auf diesem Wege sehr bequem zugängliche 1.3-Diamino-propan $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{NH}_2$ und 2) eine Reihe seiner Kettenhomologen $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot [\text{NH}(\text{CH}_2)_3]_n \cdot \text{NH}_2$. Das gleiche ist der Fall beim Äthylenbromid, das Äthylendiamin $\text{NH}_2[\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH}_2$ und die Reihe seiner Kettenhomologen $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot [\text{NH}(\text{CH}_2)_2]_n \cdot \text{NH}_2$, nicht aber in nachweisbarer Menge Piperazin, liefert.

Hat man es mit sehr reaktionsfähigen Halogenatomen zu tun, dann kann die Bildung der NH_2 -Gruppe zugunsten der Bildung der Gruppe $-\text{NH}-$ auch bei Anwendung von flüssigem Ammoniak sehr beeinträchtigt werden. Wir haben diesen Fall am Beispiel des ω, ω' -Dibrom-*p*-ditolyls $\text{BrCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ geprüft, dessen Bromatome viel reaktionsfähiger als das Chlor im Benzylchlorid sind. Dementsprechend erfolgt die Bildung des Diamins $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ (A) nur mit 26% Ausbeute, während der Rest in ein Gemisch primär-sekundärer Basen $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2]_n \cdot \text{NH}_2$ übergeht. Mit alkoholischem Ammoniak kann aber A nur mit 5% Ausbeute gefaßt werden, sodaß auch aus diesem Fall zu ersehen ist, wie große präparative Vorteile das Arbeiten mit flüssigem Ammoniak bietet, wenn man auf primäre Amine hinsteuert.

⁶⁾ J. v. Braun, B. 39, 4347 [1906] und 49, 966 [1916].

Beschreibung der Versuche.I) Aliphatische Halogenverbindungen⁷⁾.

Die drei Bromide, das *n*-Amyl-, *n*-Octyl- und *n*-Dodecylbromid, wurden mit dem doppelten Volumen flüssigen Ammoniaks versetzt und bei Zimmertemperatur einen Tag unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Ammoniaks wurde verd. Salzsäure zugesetzt und ungeachtet der festen Abscheidungen (es handelt sich um schwerlösliche Chlor- bzw. Bromhydrate der sekundären Basen) stark alkalisch gemacht und gründlich mit Äther ausgeschüttelt. Aus 20 g *n*-Amylbromid wurden 9.5 g eines von 102—200° fast ohne Rückstand siedenden Basengemisches erhalten, aus dessen Analysen ein Gehalt von 10% *n*-Amylamin (bezogen auf das Bromid) und 80% Diamylamin (bzw. etwas Triamylamin) hervorgeht; 20 g Octylbromid lieferten 11.3 g Base, die sich leicht in 6.0 g (= 45%) Octylamin (Sdp.₁₈ um 85°) und 5.3 g (= 43%) Dioctylamin (Sdp.₁₈ um 170°, Schmp. 36°) trennen ließen; 20 g Dodecylbromid endlich lieferten 9 g eines basischen Umsetzungsproduktes, von dem 8 g (= fast 90%) bei 114°/0.7 mm farblos destillierten und durch das Chlorhydrat vom Schmp. 98° als Dodecylamin charakterisiert werden konnten. Das über 115° Verbleibende stellte ein zähes, gelbes, nicht ohne Zersetzung siedendes Öl dar.

II) Fettaromatische Halogenverbindungen⁸⁾.

Wir ließen in dieser Versuchsreihe 1 Gew.-Tl. der Halogenverbindung mit 8 Vol.-Tln. flüssigen Ammoniaks unter zeitweiligem Schütteln 24 Stdn. in Berührung und verfahren dann wie oben (Verfahren A). Die Vergleichsversuche mit alkoholischem NH₃ wurden durch Anwendung von 3 Raumteilen einer 18-proz. Lösung von NH₃ in C₂H₅OH und 24-stdg. Erhitzen auf 100° durchgeführt (Verfahren B).

Benzylchlorid (10g) lieferte nach Verfahren A 4.47 g (=53%) Benzylamin (Sdp.₁₄ 72—75°) und 3.0 g (=39%) Dibenzylamin (Sdp.₁₄ 172°), nach Verfahren B 0.75 g (= 9%) Benzylamin (Sdp.₁₄ 72—75°), 2.70 g (= 35%) Dibenzylamin (Sdp.₁₄ 172—180°) und 3.26 g (+ 0.4 g Rückstand) (= 48%) Tribenzylamin (Sdp.₁₄ 218—222°, Schmp. 91°).

Aus α -Chloromethyl-naphthalin (10 g) wurden nach A 6.43 g (= 72%) α -Naphtho-methylamin vom Sdp._{0,3} 130—135° und 1.65 g (= 20%) Di- α -naphtho-methylamin vom Sdp._{0,3} 230—235° gewonnen.

Die primäre Base zeigte völlige Übereinstimmung in den Derivaten mit dem vor nicht langer Zeit von Shoppee⁹⁾ aus α -Bromomethyl-naphthalin nach der Gabrielschen Phthalimid-Methode gewonnenen Amin¹⁰⁾, die sekundäre erstarrte nach einigem Stehen restlos und schmolz dann bei 55°.

2.790 mg Sbst.: 0.118 ccm N (27°, 761 mm).

C₂₂H₁₉N. Ber. N 4.71. Gef. N 4.82.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 230°, das Pikrat bei 206°, die *N*-Nitroso-Verbindung bei 132°.

⁷⁾ Bearbeitet von Dr. Rudolf Lotz.

⁸⁾ Bearbeitet von Dr. Kenneth Cecil Warne.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 42.

¹⁰⁾ Als Schmp. der noch nicht beschriebenen Acetylverbindung fanden wir 128°.

Nach Verfahren B erhält man aus Naphtho-methylchlorid (10 g) eine halb feste basische Masse, die beim Fraktionieren 0.95 g (= 11%) primäre Base (Sdp._{0,3} 130—135°), 3.20 g (= 38%) sekundäre Base (Sdp._{0,3} 230—235°) und dann 3.9 g (= 47%) eines festen Rückstandes liefert, der sich als Tri- α -naphtho-methylamin erweist. Die tertiäre Base ist leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich in Alkohol, farblos und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 178°.

0.0319 g Sbst.: 0.1059 g CO₂, 0.0182 g H₂O.

C₃₃H₂₇N. Ber. C 90.58, H 6.22. Gef. C 90.54, H 6.38.

Das in Wasser unlösliche Chlorhydrat zeigt den Schmp. 199°, das Pikrat 211°.

Für die Darstellung des 9-Chloromethyl-phenanthrens gingen wir zuerst vom 9-Brom-phenanthren aus, das wir mit Mg und Trioxymethylen in das unabhängig von uns von Bachmann¹¹⁾ dargestellte 9-Phenanthryl-carbinol umwandelten. Zweistündiges Erhitzen mit konz. HCl in der Wasserbadkanone verwandelt es in das feste Chlorid, das aus Petroläther gut krystallisiert mit dem Schmp. 102° herauskommt.

0.0526 g Sbst.: 0.0330 g AgCl.

C₁₅H₁₁Cl. Ber. Cl 15.65. Gef. Cl 15.50.

Viel einfacher kommt man, wie demnächst in einer zusammenfassenden Arbeit über die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren und Formaldehyd auf aromatische Verbindungen berichtet werden wird, zum 9-Chloromethyl-phenanthren (neben der 1-Verbindung) aus Phenanthren, HCl und CH₂O.

Nach Verfahren A entstehen aus der 9-Verbindung (10 g) 6.4 g (= 70%) Aminomethyl-phenanthren, das bei 160—165°/0.15 mm destilliert, während 2.3 g (= 26%) als sekundäre Base zurückbleiben. Das primäre Amin, das bereits von Shoppee¹²⁾ auf umständlichem Wege aus der Phenanthren-9-carbonsäure über das Anilid, Imidchlorid, den Aldehyd und dessen Oxim gewonnen wurde, erstarrt bald nach dem Destillieren und schmilzt übereinstimmend mit Shoppee bei 107°. Das leicht in Wasser lösliche Chlorhydrat zeigt den Schmp. 277° (unter Rotfärbung), das Pikrat schmilzt bei 236°. Das sekundäre Amin schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 193° und ist in Alkohol und Äther sehr schwer löslich.

0.0268 g Sbst.: 0.0888 g CO₂, 0.0139 g H₂O.

C₃₀H₂₃N. Ber. C 90.64, H 5.84. Gef. C 90.37, H 5.80.

Das in Wasser unlösliche salzsaure Salz schmilzt bei 239°, die in Eisessig dargestellte Nitroso-Verbindung bei 268° (C₃₀H₂₂ON₂. Ber. N 6.57. Gef. N 6.39). Nach Verfahren B wird aus 3 g nach dem Abdestillieren des Alkohols und Zusatz von Alkali eine Fällung erhalten, die bei Anwendung von nicht zu viel Äther einen darin unlöslichen Teil liefert. Dieser (0.65 g = 25%) erweist sich als die sekundäre Base. Der Äther-Inhalt liefert beim Destillieren unter 0.15 mm bei 160—170° 0.75 g (= 29%) primäre Base und einen Rückstand von 1.15 g (= 43%), der als Triphenanthrylmethylamin erkannt wurde. Man erhält ihn als glasige Masse, die sich beim Umlösen aus Benzol in farblose Krystalle vom Schmp. 163° verwandelt.

0.0316 g Sbst.: 0.71 ccm N (23°, 756 mm).

C₄₅H₃₃N. Ber. N 2.39. Gef. N 2.58.

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1363 [1934]; vergl. auch Mosettig u. vander Kamp, ebenda **55**, 2995 [1933].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 40.

Das in Wasser und Alkohol unlösliche Chlorhydrat schmilzt bei 229°, das orangefarbene Pikrat bei 190° (Sintern ab 170°).

III) Gebromte Äther¹³⁾.

β -Phenoxy-äthylbromid, $C_6H_5O(CH_2)_2Br$, von dem vor Jahren Gabriel und Eschenbach¹⁴⁾ gezeigt haben, daß es beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak neben dem in Wasser schwer löslichen Bromhydrat der sekundären Base $(C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$ (A) in ganz unbefriedigender Ausbeute das β -Phenoxy-äthylamin, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_2 \cdot NH_2$, liefert, erlaubt diese primäre Base mit 65% d. Th. rein zu fassen, wenn man das Bromid mit etwa der gleichen Gewichtsmenge flüssigem NH_3 40 Stdn. stehen läßt, nach dem Abdunsten mit wäßriger BrH versetzt, von mitgebildetem A (Schmp. 203°) filtriert und das Filtrat alkalisch macht. Sdp.₁₂ 115°. Noch besser (71% d. Th.) ist die Ausbeute beim γ -Phenoxy-propylamin $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2$, wenn man das entsprechende γ -Bromid verwendet und in gleicher Weise verfährt (Schmp. des schwerlöslichen HBr -Salzes der sek. Base 198°, Sdp. der primären Base 126°/15 mm, Schmp. 13°). Mit alkoholischem Ammoniak bildet sich nach Beobachtungen von Lohmann¹⁵⁾ γ -Phenoxy-propylamin neben dem als Hauptprodukt entstehenden sekundären Amin nur in völlig untergeordneter Menge und in einem zur Krystallisation nicht genügenden Reinheitsgrad.

IV) Derivate des Äthylen- und Trimethylen-diamins¹⁶⁾.

Unter den Derivaten des β -Chlor (oder Brom)-äthylamins und γ -Chlor (oder Brom)-propylamins mit höherem Molekulargewicht, die zur Anwendung des Arbeitsverfahrens mit flüssigem Ammoniak einladen, sind vor allem die Verbindungen $C_6H_5N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, $C_6H_5N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ und $C_6H_5N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ zu nennen, die nach früheren Versuchen von J. v. Braun und Mitarbeitern¹⁷⁾ so außerordentlich bequem aus $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$ mit $Br[CH_2]_2Br$ oder $Br[CH_2]_3Br$ gewonnen werden können und sich durch geringe Tendenz zu intra- oder intermolekularen Veränderungen auszeichnen. $C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_2Cl$ war bis jetzt nur als Chlorhydrat — erhalten aus 3-Phenyl-oxazolidon-(2) mit HCl bei 170°¹⁸⁾ — bekannt. Wir versuchten es zuerst aus dem Oxyäthyl-anilin durch Einwirkung von konz. HCl zu erhalten, stellten aber fest, daß der Ersatz von OH durch Cl selbst bei 150° nur ein minimaler ist. Mit verhältnismäßig wenig Mühe, wenn auch nur mit geringer Ausbeute, kommt man zum Ziel, wenn man einen bei der Synthese der γ -Chlor-propyl-Base $C_6H_5N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ früher benutzten Kunstgriff verwendet. Man setzt Anilin mit einem großen Überschuß (10 Mol.) Äthylenbromid 15 Stdn. auf dem Wasserbade um, macht schwach salzsauer, äthert das Äthylenbromid aus, macht alkalisch, zieht das Gemisch von Anilin und dessen nicht destillierbarem Bromäthyl-Derivat $C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_2 \cdot Br$ mit Äther aus,

¹³⁾ Bearbeitet von Dr. Walter Pinkernelle.

¹⁴⁾ B. **30**, 810 [1897].

¹⁵⁾ B. **24**, 2637 [1891].

¹⁶⁾ Bearbeitet von Dr. Werner Rohland u. Frä. Dr. Anneliese Pohl.

¹⁷⁾ B. **50**, 1637 [1917]; **51**, 273 [1918]; **52**, 1716 [1919].

¹⁸⁾ Nemirowsky, Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 175 [1885].

äthert bei tiefer Temperatur ab und verwandelt nun die Brombase durch 15-stdg. Erwärmen mit konz. HCl auf 100° in die leidlich gut destillierbare Chlorbase. Beim Fraktionieren des Basengemisches trennt man den bis 75°/0.8 mm übergehenden Teil (im wesentlichen Anilin) ab, fängt die Fraktion 75—105° auf (zurück bleibt als Rückstand etwas *N, N'*-Diphenyl-piperazin), destilliert noch einmal, wobei das meiste bei 75—90° übergeht, stellt daraus in Äther das Chlorhydrat dar (Schmp. 145—155°), reinigt es durch Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei der bereits bekannte¹⁹⁾ Schmp. 158° erreicht wird, und setzt daraus die Base in Freiheit. Sie geht nunmehr in engen Grenzen (91—94°/1 mm) unzersetzt über und ist analysenrein.

0.0362 g Sbst.: 2.84 ccm N (18°, 748 mm). — 0.0514 g Sbst.: 0.0466 g AgCl.

$C_8H_{10}NCl$. Ber. N 9.01, Cl 22.80. Gef. N 9.06, Cl 22.44.

Das Chloräthyl-anilin stellt ein farbloses, in der Kälte viele Tage haltbares Öl von schwach basischem Geruch dar. Die Ausbeute an dem ganz reinen Produkt beträgt nur 5% des angewandten Anilins.

Wenn man es mit der 5-fachen Menge flüssigen Ammoniaks 2 Tage bei Raumtemperatur stehen läßt, das Ammoniak verdunstet und verd. HCl zusetzt, bekommt man einen gelblichen Niederschlag, der das Chlorhydrat der sekundären Base $C_6H_5.NH.[CH_2]_2.NH.[CH_2]_2.NH.C_6H_5$ (A) darstellt. Das Filtrat liefert beim Alkalischemachen ein Öl, das zum größten Teil (65% der theoretischen Ausbeute) bei 142—144°/15 mm als das wohlbekannte *N*-Phenyläthylendiamin destilliert. Der geringe dick-ölige Rückstand wird mit der Base aus A vereinigt, geht bei 215—225°/0.1 mm als dickes gelbliches Öl über und erweist sich rein.

0.0278 g Sbst.: 3.96 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{16}H_{21}N_3$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.48.

Die Verbindung, die vor kurzer Zeit bei der katalytischen Druckhydrierung von $C_6H_5.NH.CH_2.CN$ neben *N*-Phenyläthylendiamin miterhalten worden ist²⁰⁾, liefert ein schwer lösliches Chlorhydrat vom Schmp. 233° und eine rötlich-gelbe Trinitroso-Verbindung vom Schmp. 99°.

Ganz ähnlich wie Chloräthylanilin liefert β -Bromäthyl-methylanilin, $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.Br$, ein Öl, das durch Hochvakuumdestillation die Herausarbeitung zweier Fraktionen erlaubte: 1) 100—112°/0.3 mm (Hauptmenge 106—108°) — 71% d. Th. — und 2) 195—205°/0.3 mm (Hauptmenge 200—202°) — 20% d. Th.

1) stellt die Amino-base $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.NH_2$ dar.

0.0327 g Sbst.: 5.18 ccm N (21°, 755 mm).

$C_9H_{14}N_2$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.27.

Sie ist charakterisiert durch ein rotes Pikrat vom Schmp. 174°, ein nicht hygroskopisches Chlorhydrat vom Schmp. 205° und eine bei 165°/0.4 mm siedende, bei 88° schmelzende Acetyl-Verbindung.

2) ist das Triamin $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$, das ein ebenfalls bei 204° schmelzendes Chlorhydrat liefert.

0.0303 g Sbst.: 3.98 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{18}H_{25}N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 15.10.

Arbeitet man mit der 5-fachen Menge alkohol. Ammoniaks (20 Stdn. bei 100°), so erreicht die Ausbeute an 1) knapp 15%, während an 2) bis zu 60% gewonnen werden können.

¹⁹⁾ l. c.

²⁰⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 561156 (I.-G. Farbenindustrie A.-G.).

Die Nitrosierung der Acetyl-Verbindung von 1) verläuft ganz normal. Die grüne, in der üblichen Weise isolierte Nitroso-Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 140° zeigte ($C_{11}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.30), wurde in der früher für ähnliche Fälle²¹⁾ beschriebenen Weise mit Natriumbisulfid, dann mit Salzsäure behandelt, und das *N*-Methyl-äthylendiamin, $CH_3NH(CH_2)_2NH_2$, nach dem Übersättigen mit Alkali mit Wasserdampf abdestilliert. Nach dem üblichen Isolieren und gutem Trocknen über KOH und Na ging die Base wasserhell bei 115 — 117° über. Ausb. 56%.

0.0278 g Sbst.: 9.05 ccm N (21° , 753 mm).

$C_9H_{10}N_2$. Ber. N 37.84. Gef. N 37.45.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 132° , das Pikrat bei 223° in Übereinstimmung mit den Angaben von Johnson und Bailey²²⁾, die nur die Salze dieses auf anderem Wege von ihnen dargestellten Diamins in den Händen hatten²³⁾.

Beim Bromäthyl-äthyl-anilin ist unter den gleichen Bedingungen die Ausbeute an der primären Base $C_6H_5 \cdot N(CH_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (A) sogar noch etwas höher als in der Methylreihe, die Ausbeute an Triamin $C_6H_5 \cdot N(CH_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2H_5) \cdot C_6H_5$ (B) geringer.

A siedet bei 148 — $150^{\circ}/20$ mm.

0.0272 g Sbst.: 4.15 ccm N (21° , 734 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.01.

Es liefert ein Chlorhydrat vom Schmp. 153° , ein Pikrat vom Schmp. 166° und eine Acetyl-Verbindung vom Sdp._{0.5} 180 — 185° und Schmp. 100° . B ist dickflüssig und gelblich und siedet bei 223 — $230^{\circ}/12$ mm.

0.0339 g Sbst.: 3.91 ccm N (20° , 747 mm).

$C_{20}H_{39}N_3$. Ber. N 13.50. Gef. N 12.99.

Es ist charakterisiert durch ein salzsaures Salz vom Schmp. 203° und ein Pikrat vom Schmp. 176° .

Geht man zum Methyl- γ -chlorpropyl-anilin, $C_6H_5N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, über, so stößt man auf ähnliche Ausbeuten wie bei $C_6H_5N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$: mit flüssigem NH_3 bildet sich $C_6H_5N(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2$ (A) mit 65%, $C_6H_5N(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)C_6H_5$ (B) mit 20%, mit alkoholischem verschieben sich die Zahlen zu 18 bzw. 70%. Der Sdp. von A liegt bei 112 — $115^{\circ}/0.3$ mm.

0.0250 g Sbst.: 3.74 ccm N (28° , 759 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 16.94.

Sein Chlorhydrat schmilzt bei 189° , das rote Pikrat bei 152° . Die Acetyl-Verbindung ist ölig, geht bei 168 — $172^{\circ}/0.2$ mm über ($C_{12}H_{18}ON_2$. Ber. C 69.90, H 8.74. Gef. C 69.99, H 8.64) und wird beim Nitrosieren in eine erst ölige, durch Behandeln mit Petroläther fest werdende olivgrüne

²¹⁾ J. v. Braun, K. Heider u. E. Müller, B. **51**, 737 [1918].

²²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 3135 [1917].

²³⁾ Das Chlorhydrat ist kürzlich auch aus $HN:C(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ mit HCl erhalten worden. Dtsch. Reichs-Pat. 446547 (Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. Schering).

Nitroso-Verbindung (A') vom Schmp. 114° ($C_{12}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 17.87. Gef. N 17.89) übergeführt.

B zeigt den Sdp. 220—222°/0.3 mm, ist hellgelb und zähe.

0.0320 g Sbst.: 0.0903 g CO_2 , 0.0272 g H_2O .

$C_{20}H_{29}N_3$. Ber. C 77.17, H 9.33. Gef. C 76.96, H 9.51.

Es gibt ein hygroskopisches Chlorhydrat, ein Pikrat vom Schmp. 166° und eine dickflüssige, bei 250—255°/0.2 mm unzersetzt siedende Acetyl-Verbindung ($C_{22}H_{31}ON_3$. Ber. C 74.79, H 8.78. Gef. C 74.64, H 8.54.), deren erst dickölige Dinitroso-Verbindung (B') mit Alkohol-Äther in hellgrüne Krystalle vom Schmp. 161° überführbar ist. ($C_{22}H_{29}O_3N_5$. Ber. N 17.02. Gef. N 16.09.). Sowohl die Mononitroso-Verbindung A' wie die Dinitroso-Verbindung B' gestatten in glatter Weise den beschriebenen Bisulfid-Abbau. Das aus A' erhaltene *N*-Methyl-trimethylendiamin, $CH_3.NH[CH_2]_3.NH_2$, siedet bei 138—139°, ist dünnflüssig und raucht an der Luft.

0.0282 g Sbst.: 0.0561 g CO_2 , 0.0341 g H_2O . — 0.0297 g Sbst.: 8.35 ccm N (25°, 758 mm).

$C_4H_{12}N_2$. Ber. C 54.55, H 13.64, N 31.82. Gef. C 54.26, H 13.53, N 32.15.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 185°, das Pikrat bei 227°. Das *N, N'*-Dimethyl-bis- γ -aminopropyl-amin, $NH(CH_2.CH_2.CH_2.NH.CH_3)_2$, das mit Wasserdampf schwer flüchtig ist, siedet bei 122°/15 mm, erstarrt in Eis und schmilzt bei 22°.

0.0251 g Sbst.: 0.0555 g CO_2 , 0.0290 g H_2O .

$C_8H_{21}N_3$. Ber. C 60.38, H 13.21. Gef. C 60.30, H 12.93.

Der Schmp. des Chlorhydrats liegt bei 275°, der des Pikrats bei 175°.

V) δ -Chlorbutyl- und ε -Chloramyl-benzamid²⁴⁾.

Beide Körper können sehr einfach in Monobenzoyl-putrescin bzw. -cadaverin übergeführt werden, wenn man sie mit der doppelten Menge Ammoniak 100 Stdn. stehen läßt²⁵⁾, das NH_3 abdunsten läßt, mit verd. Salzsäure digeriert, von nicht sehr bedeutenden Mengen fester Abscheidungen (A_p und A_c) filtriert, die salzsauren Lösungen im Vak. stark einengt, mit Alkali übersättigt und die abgeschiedenen Basen mehrmals mit Benzol ausschüttelt. Die Destillation liefert die beiden Produkte einheitlich, fast ohne Rückstand bei den früher²⁶⁾ angegebenen Temperaturen (186°_{0.2} bzw. 202°_{0.5}) siedend, in einer um 70% betragenden Ausbeute und in analysenreiner Form. Die wirklich gebildete Menge ist wahrscheinlich noch größer, es lassen sich aber beim Isolieren wegen der sehr großen Wasserlöslichkeit Verluste nicht vermeiden.

Die schwer löslichen Chlorhydrate A_p und A_c leiten sich von den sekundären Basen ($C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_4NH$ und ($C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5NH$) ab. Das erstere schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 230° und liefert beim Digerieren mit Alkali eine ölige, beim Abkühlen schnell fest werdende, in Äther und Benzol schwer lösliche Base, die sich im Hoch-

²⁴⁾ Bearbeitet von Dr. Walter Pinkernelle.

²⁵⁾ Vermutlich wird eine viel kürzere Zeit auch genügen.

²⁶⁾ l. c.

vakuum trotz ihres hohen Molekulargewichts unzersetzt destillieren läßt (Sdp._{0.3} 290°) und nach dem Erstarren bei 87° schmilzt.

0.0308 g Sbst.: 0.0814 g CO₂, 0.0222 g H₂O. — 0.0292 g Sbst. 2.89 ccm N (18°, 766 mm).

C₂₂H₂₉O₂N₃. Ber. C 71.88, H 7.96, N 11.44.

Gef. „ 72.07, „ 8.07, „ 11.70.

A. leitet sich vom Cadaverin ab und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 199°.

0.0277 mg Sbst.: 2.36 ccm N (20°, 757 mm).

C₂₄H₃₄O₂N₃Cl. Ber. N 9.73. Gef. N 9.89.

Es liefert mit Alkali die zugehörige Base, die erst dickölig ist, beim Zerreiben mit Benzol aber fest und analysenrein wird. Schmp. 69°.

3.841 mg Sbst.: 0.360 ccm N (19°, 742 mm).

C₂₄H₃₃O₂N₃. Ber. N 10.63. Gef. N 10.70.

Földi²⁷⁾, der auf Benzoyl- ϵ -chlor-amylamin alkoholisches Ammoniak einwirken ließ, konnte dabei nur das dibenzoylierte Triamin fassen, dessen anfänglicher, unseren Beobachtungen entsprechender Schmp. (68—72°) sich allmählich, ohne daß uns die Ursache klar geworden wäre, auf 93—96° erhöhte.

VI) Chinolin-Derivate²⁸⁾.

Von den aus Chloracetyl-Abkömmlingen aromatischer Basen entstehenden 2-Chlormethyl-chinolinen und ihren weiteren Umformungsprodukten untersuchten wir die aus Anilin zugängliche Base I (vergl. den theoret. Teil), ihr mit HCl entstehendes Umwandlungsprodukt II und die aus *p*-Phenetidin zugängliche Verbindung Ia. Letztere bildet sich genau so glatt wie I, wenn man Chloracet-*p*-phenetidid mit 1 Mol. PCl₅ und etwas POCl₃ stehen läßt. Es beginnt sehr bald unter HCl-Entwicklung und Selbsterwärmung eine Verflüssigung, dann eine Abscheidung des gelben Chlorhydrats von Ia. Nach 12 Stdn. vervollständigt man die Abscheidung des Krystallbreies durch Zusatz von Äther, saugt scharf ab, wäscht gut mit Äther aus und erhält in über 70% Ausbeute das analysenreine, bei 231° schmelzende HCl-Salz von Ia. Die durch Lösen des Salzes in Pyridin und Fällen mit wäßrigem Ammoniak sofort rein zu fassende freie Base ist leicht löslich in Alkohol und Äther und schmilzt bei 118—120°.

0.0236 g Sbst.: 0.0530 g CO₂, 0.0111 g H₂O.

C₂₆H₂₆O₂N₂Cl₂. Ber. C 61.38, H 5.12. Gef. C 61.25, H 5.26.

Das gut krystallisierte Pikrat schmilzt bei 155°.

Nach dem Übergießen von II mit der 5-fachen Menge flüssigen Ammoniaks und zweitägigem Stehen wurde der flüssige Bombeninhalte, der einen grünen, krystallinen Bodensatz aufwies, eingedunstet, und der Rückstand mit heißer verd. Salzsäure ausgezogen.

Der dabei verbleibende Rückstand (B) stellt das schwach grünliche Chlorhydrat der sekundären Base (C₁₀H₆NCl₂)₂NH dar und schmilzt bei 218—220°, während in der salzsauren Lösung das reine Salz der primären Base enthalten ist, das sich zum größten Teil beim Erkalten abscheidet und bei 239° schmilzt. Ein kleiner Teil der NH₂-Verbindung ist im Filtrat enthalten

²⁷⁾ B. 62, 1700 [1929].

²⁸⁾ Mitbearbeitet von Dr. Kenneth Cecil Warne u. Fr. Dr. Anneliese Pohl.

und fällt mit Ammoniak aus. Die Gesamtausbeute an der primären Base, die aus dem HCl-Salz am besten durch Lösen in Dioxan-Wasser und Fällen mit Alkali gewonnen wird (im Dioxan-Wasser-Gemisch ist die Löslichkeit des Salzes auffallend größer als in jeder dieser Flüssigkeiten für sich), beträgt 72%, der Schmp. liegt bei 104—106°. In feuchtem Zustand färbt sich die Base an der Luft blau.

0.0214 g Sbst.: 0.0415 g CO₂, 0.0079 g H₂O. — 0.0305 g Sbst.: 3.15 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₀H₈N₂Cl₂. Ber. C 52.86, H 3.56, N 12.34.

Gef. „ 52.89, „ 4.13, „ 12.04.

Sie löst sich leicht in Äther, warmem Alkohol, kaum in Petroläther. Das Pikrat schmilzt bei 185°, die Acetyl-Verbindung bei 170°.

Die sekundäre Base, für deren Freimachen aus dem HCl-Salz (B) man sich auch des Dioxan-Wasser-Gemisches bedient, entsteht in einer Ausbeute von 22%, stellt frisch gefällt ein feines gelbliches Pulver vom Zers.-Pkt. 162—165° dar und nimmt beim Aufbewahren eine grüne, dann tiefblaue Farbe an.

0.0341 g Sbst.: 2.80 ccm N (24°, 751 mm).

C₂₀H₁₃N₃Cl₄. Ber. N 9.61. Gef. N 9.33.

Mit alkoholischem NH₃ (18-proz.) im Rohr bei 100° erhält man nur die sek. Base, die mit 90% Ausbeute als Chlorhydrat gefaßt werden kann, wenn man den Alkohol und das NH₃ im Vakuum entfernt, den Rückstand mit verd. Salzsäure aufkocht und heiß filtriert.

Die Anilino-Verbindung I gibt mit flüssigem NH₃, nachdem dessen Überschuß abgedunstet ist, eine grauweiße feste Masse, die man in warmer HCl auflöst und mehrere Stunden stehen läßt. Aus der tiefgelben Lösung scheidet sich in gelben Flocken das HCl-Salz der sekundären Base (Schmp. 225—230°) in etwa 20% Ausbeute ab (A). Die mit Pyridin daraus erhaltene freie Base ist in organischen Lösungsmitteln, außer in Pyridin, schwer löslich und schmilzt bei 232°.

0.0293 g Sbst.: 3.26 ccm N (20°, 761 mm).

C₃₂H₂₅N₅Cl₂. Ber. N 12.72. Gef. N 12.96.

Ihr Nitroso-Derivat zeigt den Schmp. 119° (C₃₂H₂₄ON₆Cl₂. Ber. N 14.51. Gef. N 14.48.). Die primäre Base gewinnt man am besten, wenn man das Filtrat von A mit Äther überschichtet, portionsweise Ammoniak zusetzt und die graugrüne Fällung sofort mit Äther ausschüttelt. Die ersten Ausschüttelungen liefern — trotz ihrer blauen Farbe — beim Konzentrieren die Base ganz rein, die letzten in etwas verunreinigter Form. Gesamtausbeute 78%.

Die Verbindung, die schwach gefärbt ist, schmilzt rein bei 155°.

0.0328 g Sbst.: 0.0815 g CO₂, 0.0134 g H₂O. — 0.0415 g Sbst.: 0.0207 g AgCl.

C₁₆H₁₄N₃Cl. Ber. C 67.70, H 4.98, Cl 12.50.

Gef. „ 67.76, „ 4.57, „ 12.34.

Das in H₂O sehr leicht lösliche salzsaure Salz schmilzt bei 214°, das Pikrat um 170°, die Acetyl-Verbindung bei 189°. Letztere krystallisiert aus wäbr. Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser und ist nach dem Entwässern ungemein hygroskopisch. Mit alkoholischem Ammoniak gewannen wir fast 50% der sekundären und etwa 38% der primären Base; beide wurden über die Chlorhydrate voneinander getrennt.

Die Äthoxy-Verbindung Ia wurde, da hier der Löslichkeitsunterschied der HCl-Salze der primären und sekundären Base geringer ist, so nach dem Behandeln mit flüssigem NH_3 aufgearbeitet, daß nach dem Eindunsten die primäre Base dem festen Rückstand mit Holzgeist entzogen, dann nach dem Eindampfen in CH_2Cl_2 gelöst und mit Petroläther gefällt wurde, während die sekundäre Base in CH_3OH kaum löslich war. Die primäre schmolz bei 110—112°.

0.0321 g Sbst.: 0.0757 g CO_2 , 0.0167 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. C 64.60, H 5.92. Gef. C 64.32, H 5.82.

Sie lieferte ein gelbes Chlorhydrat vom Schmp. 185° und eine Acetyl-Verbindung vom Schmp. 143°. Der Schmp. der sekundären Base liegt bei 214—216°.

0.0272 g Sbst.: 2.31 ccm N (21°, 761 mm).

$\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{N}_5\text{Cl}_2$. Ber. N 9.64. Gef. N 9.87.

Ihr — sich schnell unter Färbung veränderndes — Chlorhydrat schmilzt bei 206°, die Acetyl-Verbindung bei 160—162° nach geringem vorhergehenden Sintern. Die Ausbeuten betragen 65% und 28% und verschieben sich, wenn man mit alkoholischem NH_3 arbeitet, auf 30% und 50%.

VII) Dihalogen-Verbindungen²⁹⁾.

Läßt man 1.11-Dichlor-undecan, $\text{Cl}[\text{CH}_2]_{11}\text{Cl}$, 1 Tag bei Raumtemperatur mit flüssigem NH_3 stehen, so ist die Umsetzung nicht vollständig; man gewinnt fast die Hälfte des säureunlöslichen Dichlorids zurück. Was sich aber in verd. Säure löst, ist das fast reine diprimäre Diamin, das unter 12 mm so gut wie ohne Rückstand zwischen 140 und 150° destilliert und alle Eigenschaften des Diamino-undecans³⁰⁾ zeigt.

1.5-Dibrom-pentan lieferte mit der 5-fachen Menge flüssigem NH_3 nach mehrtägigem Stehen, Abdunsten des Ammoniaks und Lösen des Rückstandes in wäßriger BrH nur eine Spur Dibromid zurück. Die BrH-Lösung enthielt als Hauptprodukt Bispiperidiniumbromid, $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N}(\text{Br}) < \text{C}_5\text{H}_{10}$ ³¹⁾, das nach dem Alkalischemachen, Ausschütteln mit Chloroform und Fällen mit Äther rein gefaßt werden konnte. Zur Isolierung der anderen Reaktionsprodukte wurde bei einem zweiten Versuch die BrH-Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand mit viel gepulvertem KOH vermischt und trocken destilliert. Das erhaltene, von 110 bis gegen 200° siedende Basengemisch bestand in seiner sehr geringen niedersten Fraktion aus Piperidin, das durch das Pikrat (Schmp. 149°) identifiziert wurde. Der Rest wurde benzoyliert, und der nicht benzoylierbare Hauptteil als tertiäres, durch Ringspaltung aus dem Bispiperidiniumbromid entstandenes Amylenyl-piperidin ($\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$) identifiziert (Sdp. 196°. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$. Ber. N 9.15, Gef. N 9.18; Pikrat Schmp. 94°). Das säureunlösliche Gemisch der Benzoyl-Verbindungen wurde wieder mit konz. HCl verseift, die aus den Chlorhydraten freigemachten Basen wurden in die Pikrate verwandelt und diese getrennt. So konnte wieder in kleiner Menge Piperidin neben wenig Cadaverin nachgewiesen werden, dessen Pikrat (Schmp. 220—222°) in Alkohol etwas schwerer

²⁹⁾ Mitbearbeitet von Dr. Friedrich Dengel u. Dr. Herbert Arnold.

³⁰⁾ vergl. J. v. Braun u. E. Danziger, B. **45**, 1970 [1912].

³¹⁾ B. **39**, 4347 [1906].

löslich ist. Es wurde vollends durch die Dibenzoyl-Verbindung vom Schmp. 130° identifiziert.

Beim 1.4-Dibrom-butan wandten wir die gleiche Arbeitsweise an. Das Bispyrrolidiniumbromid, $C_4H_8 > N(Br) < C_4H_8$ ³²⁾, entstand auch hier als Hauptprodukt. Aus dem bei der KOH-Destillation erhaltenen Basengemisch (Sdp. 98—180°) konnten wir in der niedersten Fraktion ganz wenig Pyrrolidin fassen und dieses durch sein Gold-Doppelsalz (Schmp. 205°) und Platin-Doppelsalz (Schmp. 200°) identifizieren. Der Rest ergab beim Benzoylieren kaum Putrescin, und es konnte als wesentliches Produkt nur eine tertiäre Base vom Sdp. 152—154° gefaßt werden, die sich als Analogon des Amylenylpiperidins erwies.

0.0282 g Sbst.: 0.0790 g CO₂, 0.0305 g H₂O. — 0.0253 g Sbst.: 2.45 ccm N (22°, 755 mm).

$C_8H_{16}N$. Ber. C 76.72, H 12.08, N 11.20.
Gef. „ 76.40, „ 12.10, „ 11.13.

Das *N*-Butylenyl-pyrrolidin, $C_4H_8 > N.CH_2.CH_2.CH:CH_2$, ist farblos, liefert ein Pikrat vom Schmp. 107° und vereinigt sich mit Jodmethyl zu einem hygroskopischen Jodmethylat vom Schmp. 178°.

Dampft man das Einwirkungsprodukt von flüssigem NH₃ auf 1.3-Dibrompropan mit BrH ein, vermischt mit KOH und destilliert, so erhält man ein Destillat, das nach gutem Trocknen beim Fraktionieren zunächst in einer 45—50% d. Th. betragenden Ausbeute bei 136—138° reines Trimethylen-diamin liefert. Es wurde durch die Benzoyl-Verbindung vom Schmp. 148° charakterisiert und stellt ein auf diesem Wege leicht zugänglich gewordenenes aliphatisches Diamin dar.

Über 138° steigt die Temperatur schnell an, und bei 210—230° verflüchtigt sich, ein bräunliches, noch höher siedendes Öl hinterlassend, eine farblose Base, die in etwa 25% d. Th. entsteht und der Analyse nach im wesentlichen aus dem noch unbekanntem primär-sekundären Triamin $NH_2.[CH_2]_3.NH_2$ besteht.

3.609 mg Sbst.: 0.971 ccm N (18°, 768 mm).

$C_6H_{17}N_3$. Ber. N 32.04. Gef. N 31.90.

Bei der Umsetzung des Äthylenchlorids mit flüssigem Ammoniak kann man nach unseren Erfahrungen gut in Glasröhren arbeiten; beim Äthylenbromid kommt es häufig vor, daß nach dem Erreichen der Raumtemperatur eine spontane Erwärmung eintritt, die sehr verheerende Explosionen zur Folge hat. In der Metallbombe, wo wir ein Ansteigen des Druckes bis auf 15 Atmosphären beobachteten, ist das Arbeiten ein ganz sicheres.

Dreitägige Einwirkung der 3-fachen Menge NH₃ auf $Cl[CH_2]_2Cl$ liefert 65% des Chlorids unverändert zurück. Der säurelösliche Teil der Reaktionsmasse führt nach dem Eindampfen mit HCl und Destillation mit KOH zu einem basischen Öl, das beim Destillieren, nur wenig Rückstand hinterlassend, von etwa 115—215° überging und beim sorgfältigen Fraktionieren der Hauptsache nach Äthyldiamin (bis 130°), dann bei 160—190° ein Produkt zu isolieren erlaubte, das hauptsächlich Diäthylentriamin, $NH_2.[CH_2]_2.NH.[CH_2]_2.NH_2$, war ($C_4H_{13}N_3$. Ber. N 40.75. Gef. N 40.52). Piperazin war nicht nachweisbar. Beim Äthylenbromid, wo die Umsetzung nach 10 Stdn. beendet war, war die Menge des Äthyldiamins viel geringer, und das Basengemisch, das bis über 250° siedete, enthielt in den höher siedenden

³²⁾ vergl. B. 49, 966 [1916].

Teilen eine Reihe der bis jetzt nur zum Teil isolierten Homologen des Diäthylentriamins von der Formel $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot [\text{NH}(\text{CH}_2)_2]_n \cdot \text{NH}_2$, von denen bei Verarbeitung größerer Mengen Äthylbromid das eine oder andere sich vielleicht bequem wird fassen lassen.

Während Diphenyl mit Formaldehyd und Salzsäure nur eine Monochlormethylierung zuläßt, gelingt es mit Bromwasserstoffsäure, die, wie wir in einer ausführlicheren Publikation demnächst zeigen werden, die Einführung der Reste CH_2Hg in aromatische Verbindungen ungemein fördert, die beiden *para*-Stellen im Diphenyl mit CH_2Br zu besetzen. Man kommt zum Dibromid (*p*) $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ (*p*), das einen für viele Synthesen sehr geeigneten Stoff darstellt, am besten, wenn man Diphenyl mit einer 2.5 Mol CH_2O enthaltenden Formalin-Lösung und der 3-fachen Gewichtsmenge konz. Bromwasserstoffsäure übergießt und bei 50° unter Turbinieren 20 Stdn. BrH einleitet. Man setzt Wasser zu, trennt die klumpige, etwas zähe Masse ab, knetet mit Wasser gut durch und verreibt mit Äther, wobei unverbrauchtes Diphenyl und die gleichzeitig gebildete Monobrommethyl-Verbindung in Lösung gehen und die Dibrommethyl-Verbindung in einer Ausbeute von fast 50% d. Th. zurückbleibt. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wäbr. Aceton bei 170° und liefert bei der Oxydation mit HNO_3 im Rohr die Dicarbonsäure (*p*) $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (*p*) (Schmp. des Dimethylesters 214°).

0.0319 g Sbst.: 0.0581 g CO_2 , 0.0100 g H_2O . — 0.0342 g Sbst.: 0.0379 g AgBr .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Ber. C 49.41, H 3.53, Br 47.06.

Gef. „ 49.68, „ 3.50, „ 47.16.

Durch flüssiges NH_3 wird das Dibromid schnell verändert. Die nach dem Eindunsten zurückbleibende feste, farblose Masse gibt beim Ausziehen mit heißer verd. HCl einen Salzurückstand, der nach dem Zerlegen mit Pyridin und Alkali sich halogenfrei erweist, bei 160 — 300° schmilzt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist und Analysenwerte liefert, die für ein Gemisch von Verbindungen $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2]_n \cdot \text{NH}_2$ stimmen. Aus der salzsauren Lösung fällt Alkali in der Wärme weiße, schwer filtrierbare Flocken, die zunächst mit Amylalkohol, worin die Substanz im Gegensatz zum Äthylalkohol ziemlich leicht löslich ist, ausgezogen wurden. Nach dem Eindampfen im Vak. hinterblieb das fast reine Diamin $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ (Schmp. 120 — 140°), das zur völligen Reinigung unter Ausschluß des CO_2 der Luft erschöpfend mit Äther, worin es sich auch sehr wenig löste, ausgezogen wurde. Nach dem Eindampfen hinterblieb es farblos und schmolz scharf bei 135° .

0.0289 g Sbst.: 3.35 ccm N (25° , 756 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.18.

Das in Alkohol schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 222° , die Diacetyl-Verbindung bei 272° ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 9.47. Gef. N 9.41), die in Pyridin erhaltene Dibenzoyl-Verbindung bei 243° .

Die Ausbeute an dem Diamin beträgt 26%. Sie erniedrigt sich auf 5%, wenn man das Dibromid mit alkohol. NH_3 20 Stdn. auf 100° erhitzt; die gebildete farblose Masse, die im wesentlichen aus den komplizierteren Umsetzungsprodukten besteht, wird, wie oben, mit heißer verd. HCl ausgezogen, und die saure Lösung mit Alkali gefällt. Dabei erhält man aus 10 g Dibromid nur 0.3 g Diamin, während die Menge bei Anwendung von flüssigem Ammoniak 1.6 g beträgt.