

## Über hochverzweigte aliphatische Verbindungen\*

3. Mitt.: Weitere Anwendungen der Umsetzung zwischen Dialkylformamiden und Grignardschen Verbindungen<sup>1</sup>

Von

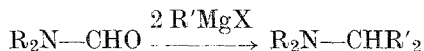
Friedrich Kuffner, Sonja Sattler-Dornbacher und Walter Seifried

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 31. Dezember 1961)

Die Konstitution des Triisopropylamins wird durch Vergleich mit den bisher zu wenig beschriebenen Isomeren gestützt. Die Umsetzung von Dialkylformamiden mit Grignardverbindungen wird zur Charakterisierung der Dialkylformamide vorgeschlagen; es wird gezeigt, daß durch Anwendung eines Gemisches von  $R'MgX$  mit  $R''MgX$  entsprechend unsymmetrisch gebaute tertiäre Amine  $R_2N-CHR'R''$  entstehen.

Bei Versuchen, einen Aldehyd durch Einwirkung von sec. Amylmagnesiumhalogenid auf Diäthylformamid darzustellen, erhielt *L. Bouveault*<sup>2</sup> in geringer Menge eine tert. Base, welche durch Ersatz des O-Atoms im Formamid gegen 2 Alkylreste entstanden war.



Eine ähnliche Umsetzung, mit Phenylmagnesiumbromid, beschrieb, ohne auf *Bouveault* Bezug zu nehmen, einige Jahre später *M. Busch*<sup>3</sup>. Bei der eingehenderen Durchforschung dieser Reaktion<sup>4</sup> zeigten *Blaise, Montagne*,

\* Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> a) 1. Mitt.: *F. Kuffner* und *E. Polke*, Mh. Chem. **82**, 330 (1951); b) 2. Mitt.: *F. Kuffner* und *W. Seifried*, ebenda **83**, 748 (1952).

<sup>2</sup> *L. Bouveault*, Bull. Soc. Chim. France [3] **31**, 1324 (1904).

<sup>3</sup> *M. Busch* und *M. Fleischmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2553 (1910).

<sup>4</sup> *P. L. Viguiier*, C. r. hebdomad. Acad. Sci. **153**, 955 (1911); *E. E. Blaise* und *M. Montagne*, ebenda **180**, 1345 (1925); *M. Montagne*, ebenda **183**, 216

*Maxim* und andere Autoren, daß hier eine Anzahl von Neben- und Folge-reaktionen möglich ist, so daß die *Bouveault-Busch*-Reaktion mehr Beachtung verdient, als sie bisher fand.

Wir<sup>1</sup> haben gefunden, daß die Bildung tert. Basen auch dann eintritt, wenn die Reste R sekundär sind, so daß wir erstmals Amine darstellen konnten, in welchen drei sekundäre aliphatische Reste enthalten sind. Das einfachste Amin dieses Typs, das Triisopropylamin, konnten wir allerdings aus dem Diisopropylformamid weder mittels Methylmagnesiumjodid noch -bromid gewinnen. Dagegen erhielten wir eine Base der gewünschten Zusammensetzung — neben dem gleichfalls bisher unbekanntem Tetraisopropylhydrazin —, als wir N-Chlordiisopropylamin mit Isopropylkalium zur Umsetzung brachten<sup>1b</sup>.

Da bei Versuchen, sterisch gehinderte Verbindungen herzustellen, mit Umlagerungen (Isopropyl → Propyl) gerechnet werden muß, haben wir das Di-n-propyl-isopropylamin und das n-Propyl-diisopropylamin dargestellt und durch eine Anzahl gut kristallisierender Derivate charakterisiert; da unser „Triisopropylamin“ mit keiner dieser Basen identisch war, ist seine Konstitution gesichert. Die genannten Isomeren, von welchen das erste schon von *Skita*, *Keil* und *Havemann*<sup>5</sup> dargestellt worden war, haben kürzlich *Hünig* und *Kiessel*<sup>6</sup> beschrieben; sie haben aber auf die Synthese des Triisopropylamins verzichtet.

Eine zufällige Beobachtung ausbauend, haben wir Dialkylformamide mit einem Gemisch zweier Alkylmagnesiumhalogenide umgesetzt und unter den Reaktionsprodukten auch die unsymmetrische Verbindung  $R_2N \cdot CHR'R''$  isolieren können. Die Trennung von den zugleich entstandenen symmetrischen Basen ( $R' = R''$ ) ist schwierig und nur bei genügendem Unterschied der Siedepunkte mittels einer Drehbandkolonne gelungen.

Zu den so erhaltenen 3- und 4-Di-n-butylaminononanen haben wir noch das 2- und 5-Isomere hergestellt und die Konstitution der als zweite genannte Verbindung gestützt, indem wir sie aus dem wenig bekannten Nonanon-(4) über das Oxim und das primäre Amin durch Butylierung synthetisierten; der normale Verlauf der *Bouveault-Busch*-Synthese ist dadurch gesichert. Zur Vervollständigung der Isomerenreihe haben wir durch Reduktion des Pelargonsäure-dibutylamids auch die 1-Verbindung dargestellt und durch Salze charakterisiert.

(1926); **186**, 874 (1928); **187**, 128 (1928); **192**, 1111 (1931); **203**, 331 (1936); Ann. chim. [10] **13**, 40 (1930); *N. Maxim*, Bull. Soc. Chim. France [4] **41**, 809 (1927); [5] **2**, 591 (1935); [5] **3**, 1084 (1936); C. r. hebdomad. Acad. Sci. **182**, 1393 (1926); **184**, 689 (1927); *P. Couturier*, ebenda **202**, 1994 (1936); **205**, 800 (1937).

<sup>5</sup> *A. Skita*, *F. Keil* und *H. Havemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1400 (1933).

<sup>6</sup> *S. Hünig* und *M. Kiessel*, J. prakt. Chem. [4] **5**, 224 (1958).

Da die Dialkylformamide nicht kristallisieren und keine kristallisierten Derivate liefern, haben wir eine Anzahl dieser Verbindungen, um eine einfache Identifizierung<sup>7</sup> zu ermöglichen, mit *n*-Butylmagnesiumbromid umgesetzt und die erhaltenen tert. Basen durch Salze charakterisiert; bei zu hoher C-Anzahl im Molekül der erhaltenen Basen kristallisieren aber diese Salze schlecht, so daß man dann vielleicht besser zum Propylmagnesiumhalogenid greifen wird. Niedrigere Alkyle reagieren aber nur mit schlechten Ausbeuten, so daß der Anwendbarkeit der Methode Grenzen gesetzt sind.

Während seit über 100 Jahren bekannt ist<sup>8</sup>, daß Tri-*n*-hexylaminchlorhydrat in Wasser schwer, in Äther leicht löslich ist, ja, wie wir fanden, als unverändertes Salz im Scheidetrichter in Äther übergeführt werden kann, haben wir sogar aus schwefelsaurer Lösung das Bromhydrat des 5-Diisopropylaminononans mit Äther extrahieren können, aus welchem das Bromhydrat auskristallisiert<sup>1a</sup>. Systematische Versuche haben nun gezeigt, daß die Verzweigung für diese Löslichkeit nicht wesentlich ist, sondern daß auch andere tert. Amine mit genügend großer Zahl der C-Atome extrahierbar sind, am schwersten als Chlorhydrate, besonders leicht als Jodhydrate. Eine ähnliche Löslichkeit von Salzen in Chloroform wird zum Entsäuern wäßriger Lösungen verwendet<sup>9</sup>.

Als brauchbare Derivate haben sich auch bei unseren tert. Aminen die Reineckeate bewährt; durch Bestimmung des Rhodangehaltes nach *Carlsohn* und *Neumann*<sup>10</sup> oder mittels einer einfachen, von uns entwickelten Direkttitration<sup>11</sup>, konnten die Äquivalentgewichte unserer Basen bestätigt werden.

Für die kostenlose Überlassung von Di-*n*-butylamin sagen wir der BASF, Ludwigshafen/Rh., für stete Förderung den Österr. Stickstoffwerken, Linz, herzlichen Dank.

### Experimenteller Teil

#### 1. C<sub>6</sub>- und C<sub>9</sub>-Amine (s. Tab. 1)

*Diisopropyl-n-propylamin*: 0,15 Mol Diisopropylamin und 0,15 Mol Isopropyljodid wurden 2 Tage unter Rückfluß erhitzt, nach dem Erkalten 6 g Diisopropylaminhydrojodid abgesaugt, das Filtrat mit Äther verdünnt und

<sup>7</sup> In neuerer Zeit wurde die IR-spektroskopische Identifizierung vorgeschlagen.

<sup>8</sup> *Th. Petersen* und *A. Göhsmann*, *Ann. Chem.* **101**, 310 (1857); **102**, 312 (1857).

<sup>9</sup> *D. E. Hughes* und *D. H. Williamson*, *Biochem. J.* **48**, 487 (1951); *E. L. Smith* und *J. E. Page*, *J. Soc. Chem. Ind.* **67**, 48 (1948).

<sup>10</sup> *H. Carlsohn* und *P. Neumann*, *J. prakt. Chem.* [2] **147**, 38 (1937).

<sup>11</sup> *F. Kuffner*, *S. Sattler-Dornbacher* und *C. Humer*, *Mh. Chem.* **93**, 99 (1962).

Tabelle 1. Eigenschaften der C<sub>6</sub>- und C<sub>9</sub>-Basen und ihrer Salze  
Die angegebenen Konstanten wurden von uns bestimmt und mit den spärlichen Literaturwerten, soweit vorhanden,  
übereinstimmend gefunden. Nur die Werte des Tripropylamins sind der Lit. entnommen.

	Base		Salze (Schmp.)				
	Sdp.	$d_{20}^{20}$ %D	Hydrochlorid	Hydrobromid	Pikrat	Pikronat	Reineckat <sup>g</sup>
Diisopropylamin .....	83	1,3926	0,722 213—215 <sup>a, c</sup>	250—251 <sup>a, c</sup>		249—252 <sup>a, f</sup>	151—153
Isopropyl-n-propylamin .....	96—97	1,4005	0,730 212—215 <sup>a, c, h</sup>	235—236 <sup>a, e</sup>			132—133
2-Methyl-4-aminopentan <sup>12</sup> .....	107	1,4086	0,747 137—139 <sup>a, c</sup>	156—158 <sup>a, d</sup>			127—291
Triisopropylamin <sup>1b</sup> .....	139	1,4142	0,765 234—236* cca. 90 <sup>a</sup>	258—262 <sup>16</sup>	203—205	171—175 <sup>16</sup>	149—151
Diisopropyl-n-propylamin <sup>5, 6</sup> ..	147	1,4167	0,764		120—121 <sup>b, c</sup>	151—152 <sup>b, c</sup>	128—130
Isopropyl-di-n-propylamin .....	149	1,4159	0,760		74—75 <sup>b, c</sup>	146—147 <sup>b, c</sup>	129—130
Tripropylamin <sup>13</sup> .....	156	1,4176	0,770 (0°)		114—115		
Diisopropylallylamin <sup>14</sup> .....	144	1,4276	0,780		111—112 <sup>b, c</sup>	151—153 <sup>b, c</sup>	122—124
2,6-Dimethyl-4-aminoheptan <sup>15</sup> ..	165—166	1,4223	0,774 245—248 <sup>a, d, h</sup>	270—275 <sup>a, d, h</sup>			159—161

<sup>a</sup> Dargestellt in Alkohol; <sup>b</sup> Dargestellt in Äther; <sup>c</sup> Umkrist. aus Alkohol-Äther; <sup>d</sup> Umkrist. aus Dioxan-Äther; <sup>e</sup> Umkrist. aus Alkohol; <sup>f</sup> Umkrist. aus Alkohol-Wasser; <sup>g</sup> Umkrist. aus Aceton-Wasser (bei 60°), dargest. in Wasser; <sup>h</sup> unter Zers. <sup>i</sup> Umkrist. aus Dioxan-Alkohol.

\* In der Arbeit von Kuffner und Seifried<sup>1b</sup> steht hier versehentlich der Schmp. des Diisopropylaminsalzes<sup>16</sup>.

<sup>12</sup> E. J. Schwoeigler und H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3499 (1939).

<sup>13</sup> J. H. Gladstone, J. Chem. Soc. [London] **59**, 293 (1891).

<sup>14</sup> A. C. Cope und Ph. H. Towle, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3423 (1949).

<sup>15</sup> P. Mastagli, M. Metayer und A. Bricard, Bull. Soc. Chim. France [5] **17**, 1045 (1950).

<sup>16</sup> F. Kuffner und W. Koechlin, Mh. Chem. **93**, 476 (1962).

4mal mit 2 n HCl ausgeschüttelt. Aus der sauren Lösung wurde unter Eiskühlung die Base mit Öllauge in Freiheit gesetzt, 3mal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt, der Äther mit KOH getrocknet und abdestilliert. Durch fraktionierte Destillation des Rückstandes aus einem „Baronikölbehen“ wurden 20 mMol Diisopropyl-n-propylamin gewonnen, d. s. rund 13% d. Th.

*Di-n-propyl-isopropylamin*: Nach mehrstdg. Kochen von je 0,2 Mol Isopropylamin und n-Propylbromid fiel das Salz der sekundären Base aus. Durch Zersetzen mit 3 n KOH wurde das freie *n-Propyl-isopropylamin* dargestellt. 0,03 Mol dieser Base wurden mit 0,03 Mol n-Propylbromid 20 Stdn. gekocht, das Salz der sek. Base abgesaugt und das Filtrat wie oben auf tert. Base aufgearbeitet.

Tabelle 2. Konstanten von Dialkylformamiden  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle NCHO$

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Sdp., °C		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
		750 Torr	12 Torr		
Et	Et	178		1,4340	0,906
n-Pr	n-Pr	204	88	1,4388	0,889
i-Pr	i-Pr	195		1,4373	0,890
n-Bu	n-Bu	235		1,4443	0,880
n-Bu	sec-Bu	235		1,4440	0,880
sec-Bu	sec-Bu	226	107	1,4460	0,887
n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>		140	1,4458	0,869

*Diisopropyl-allylamin*: Nach 2stdg. Erhitzen von 0,17 Mol Diisopropylamin mit 0,17 Mol Allylbromid wurde das Salz der sek. Base abgesaugt und das Filtrat wie oben auf tert. Base aufgearbeitet.

*2-Methyl-4-aminopentan*: 0,3 Mol Methyl-isobutylketon wurden mit 11 ml konz. wäflr. Ammoniak, 120 ml Alkohol und 3 g Raney-Ni (W 6) unter 230 at Wasserstoff 1 Stde. auf 130° erhitzt. Nach Filtration des Katalysators wurde das NH<sub>3</sub> vertrieben, die Lösung salzsauer gemacht, weitgehend eingengt, alkalisch gemacht und die Base destilliert.

*2,6-Dimethyl-4-aminoheptan*: In ähnlicher Weise wurde die genannte Base aus 0,1 Mol Diisobutylketon bei 200° und 200 at H<sub>2</sub> dargestellt und isoliert.

*4-Isopropylamino-2-methylpentan*: 0,25 Mol Isopropylamin und 0,25 Mol Methylisobutylketon wurden bei 200° unter 180 at H<sub>2</sub> mit 2 g Raney-Ni (CX 50) umgesetzt. Ausb. 30% d. Th.

## 2. Umsetzung homologer und isomerer Formamide mit n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr

Zur Umsetzung mit den Formamiden wurden 0,5 g Atome Mg in absol. Äther mit J aktiviert und mit der ber. Menge RX grignardiert. Unter gutem Rühren wurde 0,1 Mol Dialkylformamid in wenig Äther zutropfen gelassen, der Ansatz über Nacht ausreagieren gelassen und dann in Eis-Kochsalz-Gemisch mit 6 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach einer Wasserdampfdestillation wurde mit 8 n NaOH alkalisch gemacht und die gesuchte Base durch Wasserdampfdestillation übergetrieben. Nach dem Trocknen der in Äther aufgenommenen Verbindung wurde, meist über eine Drehbandkolonne, fraktioniert.

Tabelle 3. Amine  $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ N \cdot CH \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix} \begin{matrix} R' \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ R'' \end{matrix}$ 

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R'	R''	Formel	Sdp. °C/Torr	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
I . . . . .	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N	262/750	1,4402
II . . . . .	n-Bu	n-Bu	n-Pr	n-C <sub>5</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N	139/11	1,4407
III . . . . .	n-Bu	n-Bu	Et	n-C <sub>6</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N	146/11	1,4406
IV . . . . .	n-Bu	n-Bu	Me	n-C <sub>7</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N	264/750	1,4369
V . . . . .	n-Bu	n-Bu	H	n-C <sub>8</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N	150/18	1,4401
VI . . . . .	n-Bu	n-Bu	n-Pr	n-Pr	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> N		1,430
VII . . . . .	n-Bu	n-Bu	i-Pr	i-Pr	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> N	282/750	1,4356
VIII . . . . .	n-Bu	n-Bu	i-C <sub>5</sub>	i-C <sub>5</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>41</sub> N	/	
IX . . . . .	n-Bu	n-Bu	Me	Me	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N	160/750	1,4168
X . . . . .	n-Bu	n-Bu	Et	Et	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N	/	
XI . . . . .	s-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N		1,445
XII . . . . .	Me	Me	n-Bu	n-Bu	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N	197/750	1,4297
XIII . . . . .	Et	Et	n-Bu	n-Bu	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N	219/750	1,4330
XIV . . . . .	n-Pr	n-Pr	n-Bu	n-Bu	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> N	242/750	1,4373
XV . . . . .	Allyl	Allyl	n-Bu	n-Bu	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> N		1,4488
XVI . . . . .	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-Bu	n-Bu	C <sub>19</sub> H <sub>41</sub> N		
XVII . . . . .	i-Pr	i-Pr	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N		
XVIII . . . . .	i-Pr	i-Pr	Me	n-C <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N		
XIX . . . . .	H	H	n-Pr	n-C <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N	282/750	1,4270
XX . . . . .	H	H	Et	n-C <sub>6</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N	185/750	1,4309
XXI . . . . .	H	n-Bu	n-Pr	n-C <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N	236/750	1,4320
XXII . . . . .	H	n-Bu	Et	n-C <sub>6</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N		1,4329

Einfacher, aber vielleicht unter gewissen Verlusten, kann das angesäuerte Reaktionsprodukt im Scheidetrichter in 3 Schichten getrennt werden, von welchen die mittlere mit 8 n NaOH zersetzt und wie oben der Dampfdestillation unterworfen wird.

Der Einfachheit halber sind in die Tab. 3 die Basen XIX—XXII sowie einige weitere Beispiele für die *Bouveault-Busch*-Reaktion mit aufgenommen. Die Synthese von I, XII und XIII wurde sowohl mit RMgCl als auch mit RMgBr ausgeführt; ersteres gab immer bessere Ausbeuten.

### 3. Synthesen der Di-n-butylaminononane

a) Durch Reduktion von Pelargonsäure-di-n-butylamid, welches durch 12stdg. Erhitzen äquimolarer Mengen der Komponenten und anschließende Säure- und Laugewäsche dargestellt wurde, in absol. äther. Lösung mittels LiAlH<sub>4</sub> erhielten wir das 1-Dibutylaminononan, indem wir die äther. Reaktionslösung mit HCl ausschüttelten, die wäßrige Schicht alkalisch machten und mit Wasserdampf destillierten. Die Base zeigte bei der Titration mit HClO<sub>4</sub> in Eisessig das ber. Äquivalentgewicht.

b) Zur Darstellung der Basen R<sub>2</sub>N · CHR'R'' (z. B. II, III und IV) wurden auf 0,05 bis 0,1 Mol Formamid 0,3 gAtom Mg und je 0,15 Mol von R''X und R'X verwendet. Die Ausbeuten an den unsymmetrisch alkylierten Verbindungen lagen bei 5 bis 15%, etwas mehr wurde von dem Derivat des niedrigeren Alkyls gewonnen; die Reindarstellung der höchstsiedenden Ver-

## und Schmelzpunkte ihrer Salze

$d_{20}^{20}$	HCl	HBr	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Pikrat	Pikrolonat	Reineckeat
0,802		58—60				129—131
0,804	127—129	178—180				ca. 117
0,806						
0,796						122—124
0,795						117—119
0,807						ca. 127
0,793			165—167 127—131			
0,761				67—69 97—98		141—143
0,810			119—121			
0,782	298—303		200—202	56—58		144—146
0,787			155—158	76—78		142—144
0,794						132—134
0,814			130—134 173—175 191—193			
0,783	142—143	159—160			166—167	
0,795	137	136				152—153
0,791					153—154	111—113
0,792		97—98			167—168	132

bindung bereitete bedeutende Schwierigkeiten und mag in manchen Fällen trotz stimmender Äquivalentgewichte nicht immer gelungen sein.

c) *Nonanon-(3)* (Sdp.<sub>11</sub>: 72—73,5°,  $n_D^{20} = 1,4208$ ) wurde in das *Oxim* (Sdp.<sub>11</sub>: 121,5°,  $n_D^{20} = 1,4523$ ,  $d_{20}^{20} = 0,884$ ) umgewandelt. 0,15 Mol des *Oxims* wurden in 15 ml Alkohol mit 1 g Raney-Ni (W 6) bei 100°/150 at hydriert und wie unter 1. aufgearbeitet. Das *3-Aminononan* zieht stark CO<sub>2</sub> an.

Ganz analog wurde aus *Nonanon-(4)* (Sdp.<sub>11</sub>: 69—71°,  $n_D^{20} = 1,4180$ ) das *Oxim* hergestellt (Sdp.<sub>11</sub>: 116°,  $n_D^{20} = 1,4495$ ,  $d_{20}^{20} = 0,881$ ) und daraus durch Hydrierung das *4-Aminononan*.

0,06 Mol *3-Aminononan* wurden mit 0,06 Mol n-Butylbromid in 10 ml Äthanol 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Bromhydrat abgesaugt und in freies *3-n-Butylaminononan* verwandelt, welches destilliert wurde. Analog wurde das *4-n-Butylaminononan* erhalten.

0,03 Mol dieser Base wurden mit 0,03 Mol n-Butylbromid in 5 ml Alkohol 150 Stdn. gekocht, nach dem Erkalten das Salz der sek. Base abfiltriert und aus dem Filtrat 4 g *Di-n-butylaminononan* gewonnen.

#### 4. Umsetzung von 5-Chlornonan mit Dimethylamin

Nonanol-(5) wurde durch Thionylchlorid in *5-Chlornonan* übergeführt. 6 g der Halogenverbindung gaben bei 24stdg. Erhitzen mit 20 ml 38proz. wäßriger Dimethylaminlösung auf 180° (Autoklav) *5-Dimethylaminononan*, welches sich als solches und durch Vergleich der Salze als identisch mit der nach 2. erhaltenen Verbindung erwies.