

525. S. Gabriel: Ueber δ -Chlorbutylamin und eine Synthese des Pyrrolidins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Es ist anzunehmen, dass sich aus Tetramethylenbromid $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ mit gleicher Leichtigkeit δ -Brombutylamin $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ wird darstellen lassen, wie man β -Bromäthylamin¹⁾ aus dem Aethylenbromid und γ -Brompropylamin²⁾ aus dem Trimethylenbromid gewonnen hat.

Nun stehen aber die beiden letztgenannten Bromide in beliebigen Mengen zur Verfügung, während die Beschaffung des Tetramethylenbromids grosse Schwierigkeiten macht; seine Entdecker, die HHrn. Gustavson und Demjanoff³⁾ haben nämlich durch Reduction von 80 g Aethylencyanid, Behandlung des entstandenen Tetramethylen-diamins mit Silbernitrit und Einwirkung von Bromwasserstoff auf das gebildete Tetramethylenglycol nur 17 g des fraglichen Bromids erhalten.

Ich habe deshalb nach einem bequemeren Wege zur Bereitung eines δ -Halogenbutylamins gesucht und ihn in Folgendem gefunden.

γ -Chlorbutyronitril und Phenolnatrium.

8 g Natrium werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit 32 g Phenol vermischt und dann mit 35 g γ -Chlorbutyronitril $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ versetzt. Aus dem Gemische scheidet sich sehr bald Kochsalz ab; man kocht das Ganze am Rückflusskühler eine Stunde lang, verjagt dann den Alkohol und fügt zum Rückstand Wasser, wodurch sich eine Oelschicht abscheidet, welche man mit Aether aufnimmt und fractionirt. Der zwischen 285 — 290° übergehende, bei 45 — 46° schmelzende Antheil besteht aus γ -Phenoxybutyronitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (26 g). Dieselbe Verbindung ist kürzlich von Hrn. J. Lohmann⁴⁾ auf einem etwas anderen Wege erhalten worden, nämlich durch Einwirkung von Cyankalium auf γ -Brompropylphenoläther $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$.

Reduction des γ -Phenoxybutyronitrils.

Die Reduction lässt sich bequem nach dem Ladenburg'schen Verfahren vornehmen. Man löst zu dem Ende 30 g Nitril in 800 ccm

1) Gabriel diese Berichte XXI, 567.

2) Gabriel und Weiner ebend. 2673.

3) Journ. f. prakt. Chem. 39, 542.

4) Diese Berichte XXIV, 2640.

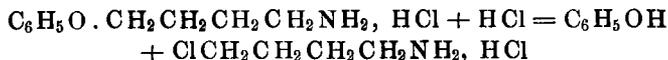
Alkohol und wirft allmählich 60 g Natriumscheiben in die Flüssigkeit, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befindet. Ist das Metall gelöst, so bläst man mit Wasserdampf den Alkohol ab, verdünnt den Kolbeninhalt, welcher aus 2 Schichten besteht, mit dem mehrfachen Volumen Wasser und schüttelt ihn mit Aether aus, welcher die Oelschicht aufnimmt. Der von der alkalischen Unterlage getrennten, ätherischen Schicht wird mit Salzsäure die Base entzogen; die salzsaure Lösung liefert nach völligem Eindampfen auf dem Wasserbade ein krümeliges, krystallinisches Chlorhydrat (etwa 30 g). Aus letzterem scheidet sich durch Zusatz von Kalilauge die freie Base ab, welche nach der Analyse des Hrn. J. Lohmann besteht aus

| | | |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------|
| δ -Phenoxybutylamin $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, | | |
| | Ber. für $C_{10}H_{15}NO$ | Gefunden |
| C | 72.72 | 72.45 pCt. |
| H | 9.09 | 9.17 » |

Es ist ein farbloses Oel, siedet bei $254-257^\circ$, löst sich merklich in Wasser mit stark alkalischer Reaction, verflüchtigt sich schon auf dem Wasserbade in weissen, zum Husten reizenden Nebeln und zieht Kohlensäure an unter Bildung krystallinischer Krusten.

Spaltung des δ -Phenoxybutylamins mit Salzsäure.

Wenn man das rohe salzsaure δ -Phenoxybutylamin (30 g), dessen Darstellung soeben geschildert worden ist, mit dem 3-fachen Gewichte Salzsäure ($d = 1.19$) im Einschlussrohr etwa 4 Stunden lang auf $180-185^\circ$ erhitzt, so stellt das Reactionsproduct eine nur schwach gelblich gefärbte, stark nach Phenol riechende Flüssigkeit dar, auf welcher eine schwärzliche Oelschicht (Phenol) schwimmt. Das Ganze wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher das entstandene Phenol grösstentheils aufnimmt. Die saure, wässrige Schicht hinterlässt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine braune, ölige Masse, welche beim Erkalten schuppig-krystallinisch erstarrt, aber an der Luft wieder zerfliesst (ca. 21 g). Dies hygroskopische Salz ist, wie die folgende Untersuchung lehrt, salzsaures δ -Chlorbutylamin, welches nach der Gleichung



entstanden ist. Es lässt sich in völlig farblosen, fischschuppenähnlichen Krystallen gewinnen, wenn man es, möglichst trocken, auf Thon ins Vacuum bringt, die nunmehr hellbraun gewordene Krystallmasse in wenig heissem Amylalkohol löst und langsam warmen Essigsäureäthylester bis zur Trübung hinzufügt, worauf die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallblättern erstarrt. Die Substanz wurde indess angesichts

ihrer grossen Wasserbegierde nicht analysirt. Zur Analyse dienten vielmehr die beiden folgenden, leicht krystallisirbaren Salze der chlorirten Base.

δ -Chlorbutylaminchloroplatinat,
 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$

fällt sofort als orangegelber, krystallinischer Niederschlag, wenn man das reine oder rohe Chlorhydrat mit Platinchlorid versetzt; es geht beim Erwärmen in Lösung und scheidet sich während des Erkaltes in orangegelben Schuppen wieder aus.

Die Analysen ergaben:

| Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PtCl}_6$ | | Gefunden | | | |
|-----------------------------------------------------------|-------|----------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | |
| C | 15.38 | 15.77 | — | — | pCt. |
| H | 3.52 | 3.63 | — | — | » |
| Pt | 31.09 | — | 30.92 | 31.32 | » |

δ -Chlorbutylaminpikrat,
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$

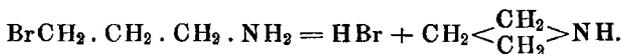
lässt sich aus dem gereinigtem oder auch aus dem rohen Chlorhydrat mittelst $\frac{1}{10}$ normalem Natriumpikrat bereiten: letzterenfalls muss man die Natriumsalzlösung zunächst vorsichtig nur so lange hinzufügen, als noch eine braune, beim Reiben sich zusammenballende Fällung eintritt; dann filtrirt man und giebt von Neuem Natriumpikrat hinzu; es entsteht nunmehr eine rein citronengelbe Emulsion, welche sich bald in bernsteingelbe, schiefe Prismen resp. Blättchen verwandelt.

Die Krystalle schmelzen unter vorangehender Sinterung bei 120^0 bis 121^0 ; bei einer Chlorbestimmung wurde

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{ClO}_7$ |
|----|----------|-------------------------------------------------------------|
| Cl | 10.74 | 10.55 pCt. |

Verhalten des δ -Chlorbutylamins gegen Alkali.

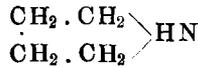
Wie früher gezeigt worden ist, lagert sich freies Bromäthylamin $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ in bromwasserstoffsaurer Vinylamin $\text{CH}_2:\text{CH.NH}_2$, HBr um ¹⁾. Aus dem γ -Brompropylamin wird unter analogen Verhältnissen ²⁾ ebenfalls eine um 1 Mol. Bromwasserstoff ärmere Base $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ (neben einem Körper von doppelt so grossem Moleculargewicht, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$) erhalten, welche jedenfalls kein Allylamin $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{NH}_2$, sondern anscheinend mit dem von Ladenburg bereiteten Trimethylenimin identisch ist:



¹⁾ Diese Berichte XXI, 2664.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2675.

Es war nun zu entscheiden, ob das freie δ -Chlorbutylamin nach Art des Bromäthylamins in das Amin der ungesättigten Reihe $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{NH}_2$ oder nach Art des γ -Brompropylamins unter Ringschliessung in Tetramethylenimin d. i. Pyrrolidin



übergehen würde. Der Versuch hat für letztere Eventualität entschieden.

Wenn man das (rohe) Chlorbutylaminchlorhydrat (22 g) in wässriger Lösung mit mehr als 2 Mol. Alkalilauge übersättigt und dann Dampf hindurchleitet, so verflüchtigt sich mit dem Wasser sofort reichlich eine wie Piperidin riechende Base. Man leitet das Destillat zweckmässig direct in verdünnte Salzsäure, so lange die übergehende Flüssigkeit noch deutlich alkalisch reagirt. Auf dem Wasserbade verdunstet, hinterlassen die Destillate einen farblosen Syrup, aus welchem man mit Kali die Base (ca. 7 g) abscheidet: sie siedet constant bei $87^{\circ}5 - 88^{\circ}5$, hat die Dichte 0.8520 bei $22^{\circ}5$, raucht stark an der Luft, riecht wie Piperidin, ist mit Wasser mischbar, reagirt stark alkalisch und giebt in salzsaurer Lösung mit Jodwismuthkalium eine rothe, krystallinische Fällung. Dass ihr die erwartete Formel $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ zukommt, zeigt die Analyse der folgenden Salze.

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ scheidet sich aus nicht zu verdünnter, warmer Lösung in gelbrothen, derben Prismen ab, welche von etwa 190° ab dunkel werden und gegen 200° unter Zerfall schmelzen; sie ergaben nach dem Trocknen bei 100° :

| Gefunden | Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PtCl}_6$ |
|--------------|-----------------------------------------------------------|
| Platin 35.02 | 35.21 pCt. |

Das Goldsalz, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N} . \text{HAuCl}_4$ schießt in schönen, gelben, gefiederten Krystallen aus lauem Wasser an, färbt sich beim Erhitzen röthlich erweicht gegen 200° und schmilzt bei $205 - 206^{\circ}$ unter Dunkelfärbung und Schäumen:

| Gefunden | Ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NAuCl}_4$ |
|------------|-----------------------------------------------|
| Gold 47.74 | 47.89 pCt. |

Das Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N} . \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ wird erhalten, wenn man eine sehr concentrirte Lösung der salzsauren Base mit der berechneten Menge $\frac{1}{5}$ normalem Natriumpikrat warm vermischt, worauf sich nach dem Erkalten allmählich kurze, derbe, bernsteingelbe Säulen abscheiden: sie erweichen, nachdem man sie bei etwa 80° getrocknet hat, von etwa 105° an und sind bei $111 - 112^{\circ}$ völlig geschmolzen.

Die Analyse ergab:

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$ |
|---|----------|-----------------------------------------------------------|
| C | 40.12 | 40.00 pCt. |
| H | 4.31 | 4.00 » |

Das Jodcadmiumsalz, $(C_4H_9N.HJ)_2CdJ_2$ krystallisirt aus wenig warmem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, welche oberhalb 210° erweichen und bei $217-219^\circ$ zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen sind:

| | | |
|---|----------|------------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_8H_{20}N_2CdJ_4$ |
| J | 66.46 | 66.49 pCt. |

Nach den Beschreibungen von Ladenburg ¹⁾ und Petersen ²⁾ hat Pyrrolidin den Siedepunkt $86.05-88^\circ$, die Dichte 0.879 bezw. 0.871 bei 0° bezw. 10° und auch im Uebrigen die Eigenschaften, welche die aus δ -Chlorbutylamin gewonnene Base zeigt; die Zusammensetzung des Gold-, Platin- und Jodcadmiumsalzes entspricht ebenfalls den älteren Angaben, ebenso der Schmelzpunkt des Goldsalzes (206°) und des Platinsalzes. Der einzige Unterschied liegt in der Form und im Schmelzpunkte des Jodcadmiumsalzes, welches nach Petersen tafelförmige Blättchen vom Schmelzpunkt $200-202^\circ$ darstellt.

An der Identität der vorliegenden Base mit dem Pyrrolidin ist aber trotzdem nicht zu zweifeln: denn die Annahme, die aus dem γ -Chlorbutylamin $ClCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ durch Austritt von Salzsäure hervorgegangene Substanz sei Amidobutylen $CH_2:CH.CH_2.CH_2.NH_2$, erscheint ausgeschlossen, da sie (in saurer Lösung) nicht die Fähigkeit besitzt, Bromwasser zu entfärben.

526. O. Hinsberg: Ueber das Verhalten einiger Ketonsäuren gegen Natriumbisulfit.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Dioxyweinsaures Natron geht bekanntlich beim Erhitzen in wässriger Lösung in tartronsaures Natron über, indem das glyoxalcarbon-saure Natron, welches sich wahrscheinlich zunächst durch Kohlen-säureabspaltung bildet, im Momente des Entstehens unter Wasseraufnahme umgelagert wird ³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXIX, 782; XX, 442, 2215.

²⁾ Diese Berichte XXI, 291.

³⁾ Nach dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure giebt das dioxywein-saure Natron ebenfalls eine klare Lösung aus der durch Natriumacetat und Phenylhydrazin kleine Mengen eines Osazons ausgefällt werden, welches in Sodalösung leicht löslich ist. Die Hauptmenge der Dioxyweinsäure scheint in Tartronsäure überzugehen.