

wäscht dann nacheinander mit wenig Alkohol und viel Aether, so erhält man ein krystallisirendes Gemenge zweier Körper. Um diese beiden Verbindungen zu trennen, löst man das Gemenge in ebenso viel siedendem Alkohol, als zur Lösung gerade ausreicht. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 184° schmelzen und der Zusammensetzung des Monoacetylphenyldithiobiurets entsprechen.

$C_{10}H_{11}N_3S_2O$. Ber. C 47.43, H 4.34, N 16.60, S 25.29.

Gef. » 47.31, » 4.13, » 16.43, » 25.50.

Die Mutterlauge der Monoacetylverbindung wird eingedampft, der Rückstand mit Aether zur Entfernung von schmierigen Verunreinigungen behandelt und dann aus sehr wenig Alkohol umgelöst: So erhält man gleichfalls gelbe Nadeln vom Schmp. 193° , deren Zusammensetzung einem Diacetylphenyldithiobiuret entspricht.

$C_{12}H_{13}N_3S_2O_2$. Ber. C 48.81, H 4.40, N 14.23, S 21.70.

Gef. » 49.1, » 4.21, » 14.05, » 21.98.

Freiburg i./B., März 1899.

121. M. Scholtz und P. Friemehl: Einwirkung von 1.4-Dibrompentan auf primäre und secundäre Amine.

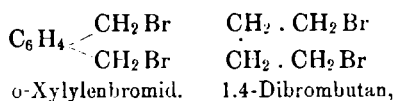
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Wirkungsweise des ortho-Xylylenbromids auf primäre aromatische Amine davon abhängt, ob das Amin einen zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten besitzt oder nicht¹⁾, war es unsere Absicht, zu untersuchen, ob sich die gleiche Gesetzmässigkeit in der Wirkung der ortho-Substituenten auch bei der Einwirkung anderer Bromide auf aromatische Basen bemerkbar macht. Da die Einwirkung des Xylylenbromids in dem einen Falle zur Bildung eines Dihydroisindolderivats, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > N.R$, also zur Ringschliessung, im anderen zur Entstehung eines Xylylendiaminderivats: $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2.NH.R \\ CH_2.NH.R \end{smallmatrix}$ geführt hatte, so musste zum Vergleich ein Bromid herangezogen werden, dessen Constitution ebenfalls unter den geeigneten Bedingungen den Eintritt der Ringschliessung als wahr-

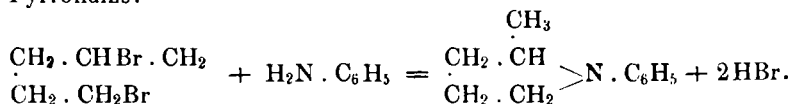
¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707.

scheinlich erscheinen liess. Das dem *o*-Xylylenbromid am nächsten stehende Bromid der aliphatischen Reihe ist das 1.4-Dibrombutan:

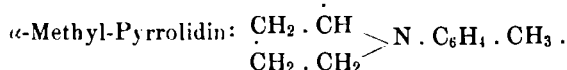


doch wählten wir das leichter zugängliche Homologe desselben, das 1.4-Dibrompentan (γ -Pentylenebromid): $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$.

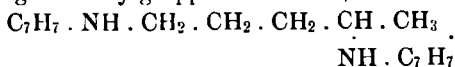
Die Einwirkung dieser Verbindung auf Basen verläuft weniger energisch, als die des *o*-Xylylenbromids, doch tritt bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung stets Umsetzung ein, und zwar verläuft dieselbe in allen untersuchten Fällen in dem beim Xylylenbromid beobachteten Sinne. So reagiert das 1.4-Dibrompentan mit Anilin unter Bildung eines Pyrrolidinderivates, des *N*-Phenyl- α -Methyl-Pyrrolidins:



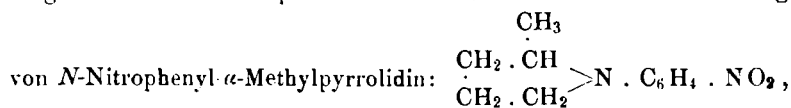
Ebenso entsteht aus 1.4-Dibrompentan und *para*-Toluidin *N*-Tolyl- α -Methyl-Pyrrolidin:



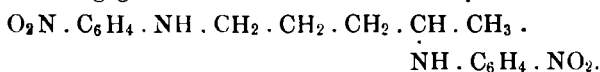
Beim *ortho*-Toluidin hingegen wird die Ringschliessung durch die Wirkung der orthoständigen Methylgruppe verhindert, hier entsteht 1.4-Ditoluidin-*o*-pentan:



Ferner wurde die Untersuchung auf die Wirkung der Nitrogruppe ausgedehnt. 1.4-Dibrompentan und *meta*-Nitranilin führte zur Bildung

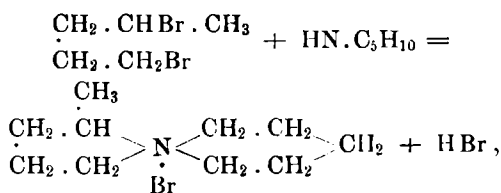


ortho-Nitranilin hingegen lieferte 1.4-Di-Nitranilin-*o*-pentan:



Es scheint demnach die Verhinderung der Ringschliessung durch einen *ortho*-Substituenten bei der Einwirkung von 1.4-Dibromiden auf aromatische Amine eine allgemeine zu sein.

Auch auf secundäre Amine der aliphatischen Reihe wirkt das 1.4-Dibrompentan in derselben Weise wie *ortho*-Xylylenbromid, nämlich unter Bildung eines Ammoniumbromids. So entsteht aus 1.4-Dibrompentan und Piperidin: Pentamethylen- α -Methyl-Pyrrolidiniumbromid:



eine Verbindung, in welcher ein Pyrrolidin- und ein Piperidin-Ring mit gemeinsamem Stickstoffatom enthalten sind.

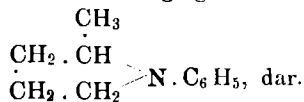
Experimenteller Theil.

1.4-Dibrompentan und primäre aromatische Amine.

Das zu diesen Versuchen erforderliche 1.4-Dibrompentan wurde durch Behandeln des nach Freer und Perkin¹⁾ aus Acetessigester und Aethylenbromid dargestellten 1.4-Pentandiols mit Bromwasserstoff nach der von Lipp²⁾ gegebenen Vorschrift gewonnen.

Wir erhielten dasselbe, wie es auch von Lipp beschrieben wird, als eine in frisch dargestelltem Zustande farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

5 g dieses Bromids werden mit einem Ueberschuss von Anilin in alkoholischer Lösung gemischt. Während die Umsetzung zwischen Anilin und *o*-Xylylenbromid unter Selbsterwärmung stattfindet³⁾, tritt zwischen 1.4-Dibrompentan und Anilin ohne Zuführung von Wärme keine Reaction ein. Es wurde daher eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die Mischung sodann in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein schweres braunes Oel abschied. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt, wobei unter 25 mm Druck eine bei 134° constant siedende, farblose Fraction überging. Dieselbe stellt *N*-Phenyl- α -Methyl-Pyrrolidin:



$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 81.9. H 9.4. N 8.7.

Gef. » 81.8. » 9.3. » 8.9.

Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften. In Salzsäure löst sie sich mit Leichtigkeit auf und auf Zusatz von Platinchlorid fällt ein Platindoppelsalz aus, welches, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in Nadeln erhalten wird.

$(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 26.6. Gef. Pt 26.8.

Das Goldsalz fällt anfangs als gelber, flockiger Niederschlag, der aber bald, namentlich bei dem Versuch, ihn umzukrystallisiren, reducirt wird.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1887, 836. ²⁾ Diese Berichte 22, 2570.

³⁾ Diese Berichte 31, 421.

Sehr gut krystallisirt hingegen das pikrinsaure Salz, das sich beim Zusammengiessen alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure nach einiger Zeit in Nadeln ausscheidet, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 105° schmelzen.

$C_{17}H_{18}N_4O_6$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.7.

Auch bei der Einwirkung von *o*-Toluidin auf 1.4-Dibrompentan war in der Kälte keine Einwirkung wahrzunehmen. Auch hier schied sich nach längerem Kochen beim Eingiessen in Wasser ein Oel ab, dessen Hauptmenge nach dem Trocknen unter 23 mm Druck bei 191–193° überging. Die Verbindung stellt 1.4-Ditoluidin-*o*-pentan, $C_7H_7.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH.CH_3$, dar.

$NH.C_7H_7$

$C_{19}H_{26}N_2$. Ber. C 80.7, H 9.3, N 9.9.

Gef. » 80.9, » 9.1, » 10.2.

Die Metaldoppelsalze wurden beim Erwärmen sehr schnell reducirt. Das Pikrinsäuresalz wird, aus Alkohol umkrystallisirt, in Nadeln vom Schmp. 147° erhalten.

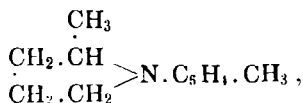
$C_{31}H_{32}N_8O_{14}$. Ber. N 16.4. Gef. N 16.6.

p-Toluidin reagirt, abweichend von der *o*-Verbindung, wiederum unter Bildung eines Pyrrolidinderivats. Die in der, beim Anilin angegebenen Weise dargestellte Verbindung stellt ein farbloses, unter 20 mm Druck zwischen 147–149° übergehendes Oel dar.

$C_{12}H_{17}N$. Ber. C 82.1, H 9.7, N 8.0.

Gef. » 82.2, » 9.5, » 8.3.

Es liegt mithin *N-p*-Tolyl- α -Methyl-Pyrrolidin,



vor.

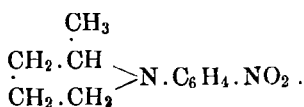
Das pikrinsaure Salz dieser Verbindung scheidet sich beim Zusammengiessen nicht zu verdünnter alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure sofort in mikroskopischen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren bei 117° schmelzen.

$C_{18}H_{20}N_4O_7$. Ber. N 13.8. Gef. N 13.9.

Die Nitraniline sind mit 1.4-Dibrompentan schwieriger in Reaction zu bringen, als die bisher beschriebenen Basen; die entstehenden Producte besitzen keine basischen Eigenschaften mehr. Zur Isolirung derselben empfiehlt sich daher das folgende Verfahren.

5 g 1.4-Dibrompentan werden mit einem geringen Ueberschuss von *m*-Nitranilin in alkoholischer Lösung drei Stunden gekocht. Nach dem Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine krystallinische Masse, die zur Entfernung von unverändertem Nitranilin wiederholt mit ver-

dünnter Salzsäure ausgekocht wird. Der hinterbleibende Rest stellt eine in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche, krystallinische Masse dar. Leicht löst sie sich hingegen in Benzol und scheidet sich hieraus bei vorsichtigem Zusatz von Ligoïn in braunrothen Nadeln aus, die bei 140° schmelzen. Die Verbindung ist *N-m-Nitrophenyl-α-Methylpyrrolidin*:



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 64.0, H 6.8, N 13.6.

Gef. » 64.2, » 7.0, » 13.8.

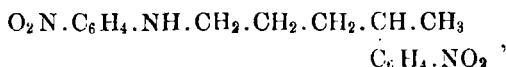
Das Reactionsproduct zwischen 1.4-Dibrompentan und *o*-Nitränilin wurde in derselben Weise isolirt.

Aus der mit Ligoïn versetzten Benzollösung krystallisirt es in orangerrothen Nadeln vom Schmp. 172°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. C 59.2, H 5.8, N 16.3.

Gef. » 59.5, » 5.7, » 16.5.

Es liegt mithin 1.4-Di-*o*-Nitränilinpentan,



vor.

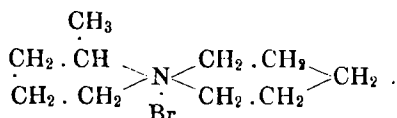
1.4-Dibrompentan und secundäre aliphatische Amine.

Wird 1.4-Dibrompentan in alkoholischer Lösung mit Piperidin im Ueberschuss versetzt, so tritt nach kurzer Zeit lebhaftere Erwärmung ein und beim Erkalten findet reichliche Ausscheidung von bromwasserstoffsäurem Piperidin statt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der halb krystallinische, halb syrupöse Rückstand in Wasser aufgenommen, bis zur völligen Zerlegung des bromwasserstoffsäurem Piperidins mit Aetzkali versetzt und das Piperidin im Wasserdampfströme überdestillirt. Der Destillationsrückstand wurde hierauf mit Kali gesättigt, worauf sich das entstandene Ammoniumbromid zunächst ölig, aber bald erstarrend abschied. Die Krystallmasse wurde auf Glaswolle gesammelt, auf einem Thonteller getrocknet und in Chloroform gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich auf Zusatz von Aether mikroskopische Prismen ab. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich, in Aether unlöslich und sehr hygroskopisch. Wie die Analyse zeigt, ist die Verbindung durch Zusammentritt von einem Mol. Dibrompentan mit einem Mol. Piperidin unter Austritt eines Mol. Bromwasserstoff entstanden.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NBr}$. Ber. C 51.3, H 8.5, N 5.9.

Gef. » 51.3, » 8.6, » 5.8.

Die Substanz zeigt alle Eigenschaften eines echten Ammoniumbromids. Durch Alkalien wird sie nicht verändert, an feuchtes Silberoxyd hingegen giebt sie sofort ihr Brom ab unter Bildung einer stark alkalischen Flüssigkeit. Die freie Ammoniumbase hinterblieb beim Eindampfen als Syrup. Die Verbindung ist als Pentamethylen- α -Methyl-Pyrrolidiniumbromid zu bezeichnen:



Aus der salzsauren Lösung der freien Ammoniumbase fällt Platinchlorid ein Doppelsalz, das, aus Wasser umkrystallisirt, Nadeln vom Schmp. 250° bildet.

(C₁₀H₂₀NCl)₂ PtCl₄. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.0.

Das Goldsalz fällt in Flocken und wird beim UmkrySTALLISIREN als mikrokrystallinisches Pulver ohne deutliche Krystallform erhalten. Es schmilzt bei 220°.

C₁₀H₂₀NCl. AuCl₃. Ber. Au 40.0. Gef. Au 39.9.

122. E. Knoevenagel: Ueber die zwei Formen des β -Aminocrotonsäureesters.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In dem mir soeben zugehenden Hefte 4 dieses Jahrganges der Berliner Berichte, Seite 544, findet sich eine Notiz von R. Behrend über zwei Formen des β -Aminocrotonsäureesters, von denen die eine bei 20° und die andere bei 33° schmilzt, welche der Verfasser eingehender auf die Frage zu untersuchen beabsichtigt, ob es sich dabei »lediglich um physikalische oder gleichzeitig um chemische Isomerie handelt«.

Da ich diese zwei Formen des β -Aminocrotonsäureesters seit einem halben Jahre ebenfalls kennen gelernt habe und auch schon einiges experimentelle Material zur Entscheidung der Frage nach der Art ihrer Isomerie gesammelt habe, sehe ich mich veranlasst, darüber kurz Mittheilung zu machen, obwohl ich ursprünglich die Absicht hatte, diese Ergebnisse später zu veröffentlichen, zusammen mit einer auch nach anderer Richtung hin vorgenommenen, aber noch nicht abgeschlossenen Untersuchung des β -Aminocrotonesters.

Vorab bemerke ich gleich, dass ich die Erstarrungspunkte der beiden Modificationen nach sorgfältiger Reinigung zu 23–24° und zu 34° fand, und dass ich, wie Behrend, Umwandlung des niedrig