

Da der Verlauf dieser Reactionen im experimentellen Theil schon hinreichend besprochen ist, beschränke ich mich darauf, zu bemerken, dass die Leichtigkeit der Bildung von Acridinderivaten, welche schon oft in der Orthoreihe beobachtet ist, das Studium derselben erheblich erschwert.

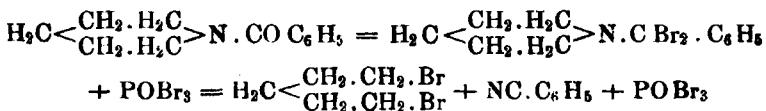
488. J. v. Braun: Ueber 1,5-Dibrompentan.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. August 1904.)

Während das Verhalten des Phosphorpentachlorids gegen substituierte Säureamide nach den verschiedensten Richtungen bereits untersucht worden ist, scheinen Beobachtungen über das Verhalten des Phosphortetrabromids noch garnicht vorzuliegen. Die kürzlich von mir entdeckte Spaltungsmethode cyclischer Basen mit Hülfe des Chlorphosphors¹⁾, welche zu offenen chlorhaltigen Verbindungen führt, legte den Gedanken nahe, auch den Bromphosphor in analoger Weise zu verwenden; selbst für den Fall, dass die Reaction hierbei in einer weniger glatter Weise verlaufen wäre, hätte sie doch insofern ein erhebliches Interesse gehabt, als sie zu den so sehr viel reactionsfähigeren, bromhaltigen Verbindungen hätte führen müssen.

Nachdem ich mich durch einige Vorversuche an offenen aromatischen Amiden überzeugt hatte, dass unter den richtig gewählten Arbeitsbedingungen der Bromphosphor ganz analog dem Chlorphosphor einwirkt²⁾, wandte ich mich der Benzoylverbindung des Piperidins zu, in der Hoffnung, das nach der Gleichung



zu erwartende, schon bekannte, aber äusserst schwer zugängliche 1,5-Pentamethylendibromid fassen zu können. Dabei stellte sich heraus, dass meine Erwartungen bezüglich des Reactionsverlaufes, durch die Leichtigkeit und die glatte Art und Weise der Einwirkung des Bromphosphors bei weitem übertroffen wurden; die Bildung des Pentamethylendibromids erfolgt noch leichter als die des Dichlorids, und der

¹⁾ Diese Berichte 37, 2915 [1904].

²⁾ Auf die hierbei entstehenden Amid- und Imid-Bromide will ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

Körper entsteht in einer so vorzüglichen Ausbeute, dass er von jetzt ab zu den am leichtesten zugänglichen Dibromverbindungen der Fettreihe gerechnet werden kann.

Bringt man Benzoylepiperidin und Phosphorpentabromid zusammen, so findet in der Kälte, genau wie bei Anwendung von Phosphorpentachlorid, gar keine Reaction statt; erwärmt man, so löst sich der Bromphosphor schnell auf, ohne dass sich das Auftreten von Bromdämpfen bemerkbar macht, und man erhält eine rothbraune Flüssigkeit, die beim Abkühlen theilweise wieder erstarrt. Unterwirft man sie der Destillation, so findet, analog wie bei Anwendung von Chlorphosphor, eine Zerlegung des primär offenbar gebildeten Amidbromids in 1.5.-Dibrompentan und Benzonitril statt, welche sammt dem Phosphoroxybromid abdestilliren. Die Menge des im Destillationsrückstand zurückbleibenden schwarzen Harzes ist indessen hierbei grösser und die Menge des Destillates kleiner als bei Anwendung von Chlorphosphor. Man kann aber die Ausbeute leicht erhöhen, wenn man statt bei gewöhnlichem Druck im luftverdünnten Raum destillirt. Den Kolben, in welchem man die Componenten der Reaction zusammenbringt, verbindet man von vornherein mit einer Vorlage zur Destillation unter verminderterem Druck, lässt bei gewöhnlichem Druck den Kolbeninhalt durch schwaches Erwärmen zu einer homogenen Masse zusammenschmelzen (das Schmelzen erfolgt viel schneller als bei Anwendung von Phosphorpentachlorid) und evaciirt dann sofort. Erwärmst man dann weiter, so fängt (bei etwa 12 mm Druck) die Flüssigkeit bei 70° an zu destilliren, und während sich in der Vorlage ein wasserhelles, zuweilen schwach gelb gefärbtes Destillat ansammelt, steigt das Thermometer stetig bis über 100° . Zum Schluss schlägt sich im Hals des Kolbens ein fester, gelblich gefärbter Körper ab; wenn dessen Menge zunimmt und er bereits im Kühler erscheint (gewöhnlich ist dies der Fall, nachdem 80—85 pCt. des Kolbeninhaltes in die Vorlage überdestillirt sind), unterbricht man die Destillation und giesst das Destillat zur Zerstörung des Phosphoroxybromids auf Eis. Das nicht in Lösung gegangene Oel wird ausgeäthert, getrocknet und destillirt; es geht von etwa 195° bis 230° — zum Schluss unter geringer Zersetzung — über und besteht aus einem Gemenge von Benzonitril und 1.5.-Dibrompentan. Will man hieraus das reine Dibrompentan isoliren — für viele synthetische Zwecke kann man übrigens, wie demnächst an etlichen Beispielen gezeigt werden soll, auch das Gemenge der beiden Körper verwenden —, so erhitzt man das Gemisch mehrere Stunden mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120 — 130° . Man treibt das Dibrompentan mit Wasserdampf ab, nimmt mit Aether auf, wäscht mit verdünntem Alkali, trocknet und destillirt. Bei gewöhnlichem Druck geht der Körper bei 220 — 222° unter ganz geringer

Zersetzung über, im Vacuum (14 mm) siedet er unzersetzt bei 104—105°. Er stellt eine aromatisch riechende, wasserhelle Flüssigkeit dar.

0.2121 g Sbst.: 0.2005 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.2755 g Sbst.: 0.4511 g AgBr.

C₅H₁₀Br₂. Ber. C 26.09, H 4.31, Br 69.56.
Gef. » 25.78, » 4.21, » 69.67.

Die Ausbeute aus je 100 g Benzoylpiperidin betrug bei verschiedenen Darstellungen 88—95 g, was einer Ausbeute von 73—78 pCt. entspricht. Das Dibrompentan ist bereits vor einer Reihe von Jahren von Gustavson und Demjanoff¹⁾ auf umständlichem Wege aus Pentamethylendiamin erhalten worden; die Abweichung in dem Siedepunkt von meinem Präparat (Gustavson und Demjanoff geben als Siedepunkt erst 205—206°, später 208—214° an) beruht aller Wahrscheinlichkeit nach darauf, dass ihr Dibromid, worauf schon Perkin²⁾ gelegentlich seiner synthetischen Versuche mit diesem Körper aufmerksam gemacht hat, überhaupt keine einheitliche Substanz darstellt. Dass das durch Spaltung des Benzoylpiperidins entstehende Product vollkommen einheitliches 1,5-Dibrompentan ist, geht aus seinen weiteren Umwandlungen, z. B. aus der glatten Ueberführung in Piperidinderivate, hervor.

Erwärmst man es mit Anilin auf dem Wasserbade, so tritt nach der Gleichung:

C₅H₁₀Br₂ + 3 NH₂·C₆H₅ = C₅H₁₀N·C₆H₅ + 2 BrH, NH₂·C₆H₅
 eine sehr schnelle Reaction ein, wobei die Reactionsmasse zu einem braunen Krystallkuchen erstarrt. Man löst in Salzsäure, setzt das Gemenge von Anilin und N-Phenylpiperidin mit Alkali in Freiheit, trocknet mit Stangenkali und destillirt. Es geht zuerst Anilin über, von 200° an destillirt ein Gemenge von Anilin und Phenylpiperidin, und gegen 250° folgt die Hauptmenge der tertiären Base. Die ganze Fraction von 200° ab wird zur Befreiung von Anilin mit Benzolsulfochlorid und wässrigem Alkali durchgeschüttelt, das zurückbleibende Öl in Aether aufgenommen, getrocknet und destillirt. Es geht dann vollkommen constant bei 257—258° über (752 mm) und stellt der Analyse zufolge vollkommen reines Phenylpiperidin dar, welches bekanntlich von Lellmann³⁾ durch Einwirkung von Brombenzol auf Piperidin nur in unreinem Zustand (Sdp. 245—250°) und in recht mangelhafter Ausbeute hat erhalten werden können.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 542; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 25, 674.

²⁾ Diese Berichte 26, 2246 [1898].

³⁾ Diese Berichte 20, 680 [1887]; 21, 2279 [1888].

0.1546 g Sbst.: 0.4625 g CO₂, 0.1308 g H₂O.
 $C_5H_{10}N \cdot C_6H_5$. Ber. C 81.98, H 9.3.
 Gef. • 81.60, » 9.4.

Frisch destillirt, stellt die Base ein wasserhelles Oel von schwach aromatischem Geruch dar. Beim Stehen färbt sie sich allmählich gelb. Mit Platinchlorwasserstoffsaure liefert sie das bereits von Lellmann beschriebene wasserhaltige Platindoppelsalz, welches sich bei 187° anfängt zu schwärzen und bei 190° ganz zersetzt ist.

0.2532 g Sbst.: 0.0643 g Pt.
 $(C_5H_{10}N \cdot C_6H_5 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. Pt 25.39. Gef. Pt 25.39.

Die Ausbeute an der tertiären Base ist eine nahezu theoretische (aus 18 g Dibromid 12 g statt 12.5 g).

Von den vielen Synthesen, zu denen nunmehr bei der leichten Zugänglichkeit des 1.5-Dibrompentans der Weg eröffnet erscheint, ist bereits eine Anzahl in Angriff genommen worden. Ich möchte daher die Fachgenossen bitten, mir dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.

489. A. Wolff und R. Wolffenstein: Quantitative Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in organischen Persulfaten.

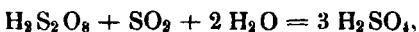
(Eingegangen am 21. Juli 1904.)

Der wirksame Sauerstoff der anorganischen Persulfate wird in einfacher Weise in der Art bestimmt, dass man eine abgewogene Menge Substanz mit einer Lösung von überschüssigem Mohr'schen Salz erhitzt, und den nicht oxydierten Anteil durch $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

Diese Methode kann bei den organischen Persulfaten aus dem Grunde keine Anwendung finden, da selbst unter der Annahme, dass das Mohr'sche Sa'z leichter von den Persulfaten oxydiert wird, als die organische Substanz, ein Zurücktitriren mit Kaliumpermanganatlösung, der organischen Substanz wegen, ausgeschlossen ist.

Die folgende Arbeitsweise umgeht diese Schwierigkeit.

Die Methode beruht darauf, dass man der Lösung der organischen Persulfate schweflige Säure hinzusetzt, wobei nach folgender Formelgleichung:



die schweflige Säure durch die Perschwefelsäure zur Schwefelsäure oxydiert wird, die als Baryumsulfat zur Abscheidung und Bestimmung gelangt.