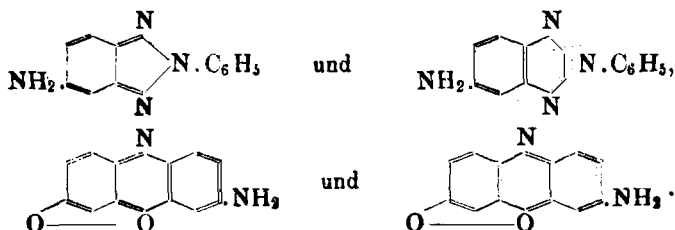
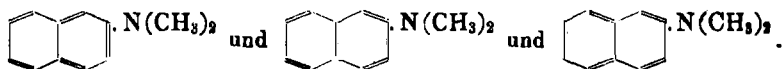


kommt doch wohl eine Art von Tautomerie in Frage, bedingt durch den Platzwechsel der ortho-chinoiden Bindungen, etwa im Sinne der folgenden Formeln:



Beim Dimethyl- β -naphthylamin und analogen Substanzen kann ebenfalls Bindungswechsel stattfinden.



Allerdings sind dieses zugleich »Zustandsänderungen im Benzolring«, und es werden wohl gerade diejenigen sein, welche in Betracht zu ziehen sind.

Mainkur b. Frankfurt a. M., 30. August 1904.

562. J. v. Braun: Ueberführung von Piperidin in Pentamethylendiamin (Cadaverin).

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

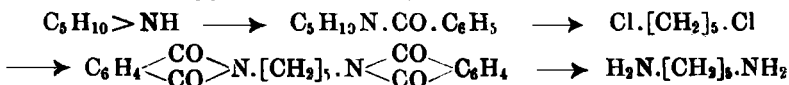
Die kürzlich¹⁾ von mir aufgefundene Methode zur Aufspaltung cyclischer Basen unter Bildung von Amidohalogen- oder Dihalogen-Verbindungen eröffnet den Weg zu einer leichten Synthese einer ganzen Schaar von Körpern, die bisher theils nur schwer, theils überhaupt nicht zugänglich waren.

Zu den Ersteren gehört das seit einer Reihe von Jahren bereits bekannte und in physiologischer Beziehung wichtige Cadaverin, $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$, welches auf synthetischem Wege durch Reduction des Trimethylencyanids, $\text{CN} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CN}$, erhalten worden ist²⁾. Eine neue Synthese des Körpers kann leicht bewerkstelligt werden, wenn

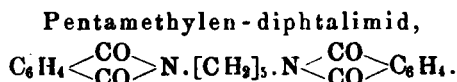
¹⁾ Diese Berichte 37, 2915 [1904].

²⁾ Ladenburg, diese Berichte 16, 1149 [1883]; 18, 2956 [1885]; 19, 780 [1886].

man das bei der Aufspaltung des Benzoylpiperidins mit Chlorphosphor entstehende 1,5-Dichlorpentan, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{Cl}$, zum Ausgangspunkt nimmt: der directe Ersatz der beiden Chloratome durch Amidogruppen bei der Einwirkung von Ammoniak gelingt zwar aus bekannten Gründen nicht glatt; wohl aber kommt man zum Ziel, wenn man nach der schönen Gabriel'schen Methode den Halogenkörper mit Phtalimidkalium umsetzt und das gebildete Phtalimidproduct durch Salzsäure zerlegt. Der Weg, der vom Piperidin zum Pentamethyldiamin führt, verläuft demnach in vier Etappen:

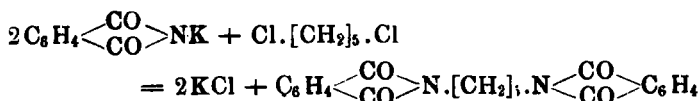


und kann, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, in sehr kurzer Zeit zurückgelegt werden.



Für die Darstellung des Phtalylderivats des Cadaverins ist es nicht erforderlich, von reinem Dichlorpentan auszugehen; man kann vielmehr, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, mit demselben Erfolg auch das Gemenge von Benzonitril und Pentamethyldichlorid verwenden, welches unter früher (l. c.) angegebenen Bedingungen aus Benzoylpiperidin durch Destillation mit Phosphorpentachlorid gewonnen wird. Ja, es zeigte sich sogar, dass bei Gegenwart von Benzonitril — vielleicht weil dasselbe als (hochsiedendes) Lösungsmittel wirkt — die Reaction etwas schneller als beim Arbeiten mit reinem Dichlorpentan verläuft. Das für die Synthese des Cadaverins erforderliche Ausgangsmaterial verschafft man sich demnach, indem man trocknes Benzoylpiperidin in molekularem Verhältniss mit Fünffachchlorphosphor mischt, bis zur Verflüssigung erwärmt, mit freier Flamme überdestillirt, das Destillat durch Schütteln mit Eiswasser vom Phosphoroxycbchlorid befreit und das nicht in Lösung gehende Oel mit Chlorcalcium trocknet — eine Reihe von Operationen, die auch beim Arbeiten mit grösseren Mengen bequem in zwei Stunden erledigt werden kann.

Die Umsetzung mit Phtalimidkalium, die nach der Gleichung



verläuft, findet erst bei etwa 200° statt. Man bringt das Gemenge von Benzonitril und Dichlorpentan mit Phtalimidkalium, dessen Menge 2 1/2 Mole-

külen pro Molekül Dichlorpentan entspricht, in einem Rundkolben zusammen und erwärmt im Oelbade unter Rühren (ohne Steigrohr) schnell auf 190–200°. Bei dieser Temperatur fängt die Masse an sich braun zu färben und schmilzt allmählich zu einem zähen, halbflüssigen, braunen Körper zusammen. Nachdem man 1–2 Stunden die Temperatur auf ca. 200° erhalten hat, lässt man erkalten, kocht den Kolbeninhalt zur Entfernung des unverbrauchten Phtalimidkaliums mit Wasser aus und filtrirt. Die rückständige braune Masse kann, falls man das bei der Reaction unverändert bleibende Benzonitril und das nicht in Reaction getretene Dichlorpentan gewinnen will, erst mit Wasserdampf destillirt werden. Verzichtet man auf deren Gewinnung, so wäscht man den Rückstand direct mit 50-procentigem, dann mit noch etwas absolutem Alkohol aus, spült mit Alkohol in einen Kolben, und kocht mit nicht zu wenig Alkohol auf. Die braune, zähe Masse verwandelt sich dabei in ein nur schwach gefärbtes Pulver, während der Alkohol, welcher die Verunreinigungen und die Nebenproducte der Reaction aufnimmt¹⁾, sich braun färbt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit etwas Alkohol nach, löst das nur schwach gefärbte Product in nicht zu viel heissem Chloroform und fällt die, wenn nöthig filtrirte Lösung unter Abkühlung mit Alkohol. Das Pentamethyldiphtalimid scheidet sich nahezu vollständig ab; ein kleiner Rest kann noch durch Einengen des Filtrats gewonnen werden. Für die Darstellung des Pentamethylen-diamins ist das Product bereits genügend rein. Zur Analyse wurde es noch einmal aus Chloroform-Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.1383 g Sbst.: 0.3509 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₄N₂. Ber. C 69.61, H 4.97.

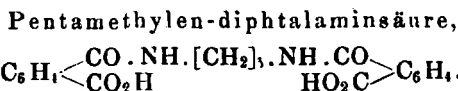
Gef. » 69.20, » 5.04.

Das Pentamethyldiphtalimid stellt in reinem Zustand eine aus langen, verfilzten, ganz schwach gelblich gefärbten Nadeln bestehende Krystallmasse dar und schmilzt bei 186°. Es löst sich sehr schwer in den meisten Lösungsmitteln und wird nur von heissem Chloroform leicht aufgenommen. Die Ausbeute beträgt 60–70 pCt. der Theorie (auf Dichlorpentan berechnet) und lässt sich weder durch Verwendung von benzonitrilfreiem Dichlorpentan, noch durch überschüssiges Phtalimidkalium, noch schliesslich durch Anwendung höherer Temperaturen

¹⁾ Unter den Letzteren scheint sich auch das Monophtalylderivat, C₆H₅ < $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{>N} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Cl}$, zu befinden; da die Benzoylverbindung des ε-Chloramylamins, wie ich in der bereits citirten Abhandlung gezeigt habe, nunmehr so leicht zugänglich ist, wurde vorläufig auf die Reindarstellung des Phtalylderivats verzichtet.

und einer längeren Zeitdauer der Reaction steigern. Eine kleine Steigerung der Ausbeute lässt sich durch Anwendung des Druckrohrs an Stelle des offenen Gefässes erzielen, doch erscheint es zwecklos, bei der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials das Verfahren in dieser Weise zu compliciren, zumal beim Arbeiten im offenen Gefässe beliebige Mengen Dichlorpentan auf einmal in Arbeit genommen werden können.

Das Phtalylpentamethylendiamin kann auf zweierlei Weise gespalten werden, je nachdem man es mit alkalischen oder mit sauren Mitteln behandelt: im ersteren Fall geht es über in Pentamethylen-diphtalaminsäure, im zweiten in 1.5-Diamidopentan.



Erwärmt man Pentamethylen-diphtalimid mit wässriger Kalilauge, am besten unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol, so geht es nach kurzer Zeit in Lösung. Die klare, gewöhnlich etwas gelb gefärbte Lösung liefert beim Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure ein Oel, das beim Reiben in der Kälte allmählich fest wird. Die so entstehende Phtalaminsäure ist in der Regel mit etwas Phtalsäure verunreinigt und lässt sich nur schwer ganz rein erhalten.

Fällt man ihre Lösungen in Alkohol, von dem sie sehr leicht aufgenommen wird, mit Wasser, Aether oder Ligroin (in diesen beiden letzteren Lösungsmitteln ist sie unlöslich), oder löst man sie in heissem Wasser und lässt die Lösung erkalten resp. verdunsten, so scheidet sie sich fast stets als ein nur langsam erstarrendes Oel ab. Die fest gewordene Masse schmilzt bei 159°; bei der Analyse konnten keine scharfen Zahlen erhalten werden. Zu einem annähernd reinen Präparat kann man gelangen, wenn man das Rohproduct mit wenig Alkohol behandelt, von der zum grössten Theil ungelöst zurückbleibenden Phtalsäure, die in Alkohol schwerer löslich ist, filtrirt und dann langsam unter Kühlung mit Aether fällt; es gelingt häufig, die Säure direct in Form eines schneeweissen, krystallinischen Pulvers zur Abscheidung zu bringen, welches bei 156° unter Gasentwicklung schmilzt, und, wie die Analyse zeigt, die ziemlich reine Phtalaminsäure darstellt.

0.1056 g Sbst.: 0.2430 g CO₂, 0.0546 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₆N₂. Ber. C 63.32, H 5.52.

Gef. » 62.76, » 5.74.

Mit Silbernitrat konnte kein schwer lösliches Silbersalz erhalten werden.

Das Schmelzen der Phtalaminsäure ist, wie dies bei anderen Phtalaminsäuren zuweilen beobachtet worden ist¹⁾, mit einer Abspaltung von Wasser und Rückbildung des Phtalimidkörpers verbunden, welcher nach dem Ausziehen der Schmelze mit Alkohol in nahezu berechneter Menge und sofort in reinem Zustand (Schmp. 186°) zurückbleibt. Dieselbe Wasserabspaltung findet partiell auch beim Kochen mit concentrirten Säuren statt: Uebergießt man beispielsweise die Phtalaminsäure mit concentrirter Salzsäure und erhitzt die zunächst entstehende klare Lösung, so erfüllt sie sich plötzlich mit einem Krystallbrei, welcher durch Behandeln mit Alkali in Phtalsäure einerseits und Pentamethyldiphtalimid andererseits zerlegt werden kann. Im Filtrat befindet sich salzsaures Pentamethyldiamin, welches aber auf diesem Weg selbstverständlich nur in schlechter Ausbeute entsteht.

Pentamethyldiamin, $\text{NH}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{NH}_2$.

Erhitzt man Pentamethyldiphtalimid mit concentrirten Säuren, so lässt es sich glatt in Phtalsäure und Pentamethyldiaminsalz spalten. Will man die Zerlegung mit Salzsäure durchführen, so muss man ca. 2 Stunden lang unter Druck auf 200° mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) erhitzen; man filtrirt nach dem Erkalten von der Phtalsäure ab, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser auf, filtrirt, wenn nöthig, und verdampft zur Trockne. Es hinterbleibt in theoretischer Ausbeute das in Alkohol schwer lösliche Chlorhydrat des Cadaverins, welches sofort rein ist, während es bekanntlich bei der Darstellung aus Trimethylencyanid mit etwas Piperidinchlorhydrat verunreinigt erhalten wird. Das nur mit Aether gewaschene und getrocknete Salz schmolz nämlich bei 255° und ergab bei der Analyse:

0.1390 g Sbst.: 0.2253 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$. Ber. Cl 40.5. Gef. Cl 40.1.

Mit Platinchlorid wurde das bereits bekannte in rothen Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz erhalten, welches sich bei 215° schwärzt und einige Grade höher unter Zersetzung schmilzt.

0.1249 g Sbst.: 0.0812 g Pt.

Ber. Pt 38.08. Gef. Pt 37.78.

Die Eigenschaften der aus dem Salz in Freiheit gesetzten Base stimmten mit den bereits bekannten überein. Von Derivaten wurden zur Controlle dargestellt:

¹⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 31, 2740 [1898].

Benzoylverbindung. Der Schmelzpunkt des durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Körpers wurde zu 135° gefunden, während Baumann¹⁾ ihn zu 130° , Ellinger²⁾ zu $129-131^{\circ}$ angeben.

0.1185 g Sbst.: 9.5 ccm N (13° , 736 mm).

$C_5H_{10}[NH.CO.C_6H_5]_2$. Ber. N 9.03. Gef. N 9.17.

Benzolsulfoverbindung. Schüttelt man die alkalische Lösung des Cadaverins mit Benzolsulfochlorid, so entsteht sehr bald eine klare Lösung, aus der durch Säuren in theoretischer Ausbeute das Benzolsulfonamid als feines, weisses Pulver gefällt wird, welches sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol löst und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 119° erhalten werden kann.

0.1744 g Sbst.: 0.3393 g CO_2 , 0.0910 g H_2O .

$C_5H_{10}[NH.SO_2.C_6H_5]_2$. Ber. C 53.40, H 5.76.

Gef. » 53.10, » 5.79.

Das Benzolsulfoderivat ist auch in verdünntem Alkali sehr leicht löslich.

Die eben beschriebene Synthese des Pentamethylenamins bildet gewissermaassen das Gegenstück zur Ladenburg'schen Piperidinsynthese, bei welcher bekanntlich Pentamethylenamin durch intramolekulare Einwirkung der Amidgruppen auf einander in die cyclische Iminbase übergeführt wird. Die Ausbeute an Cadaverin beträgt rund 50 pCt. von dem Gewicht des als Ausgangsmaterial dienenden Piperidins.

563. J. v. Braun: Ueber eine neue bequeme Darstellung der normalen Pimelinsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Für die Darstellung der Pimelinsäure, welche bekanntlich ein wichtiges Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe von Umsetzungen darstellt, hat man bis jetzt wesentlich zwei Methoden benutzt: Die Condensation des Trimethylenbromids mit Natriummalonsäureester und Zersetzung des dabei entstehenden Pentantetracarbonsäureesters auf der einen und die Reduction der Salicylsäure auf der anderen Seite.

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 15, 81.

²⁾ Diese Berichte 32, 3544 [1899].