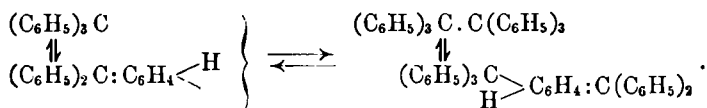


bei der Diskussion nicht gänzlich unberücksichtigt bleiben, zumal sie in den experimentellen Ergebnissen eine starke Stütze gefunden hat¹⁾.

Alles in allem scheint jedoch das gesamte Verhalten des Triphenylmethyls und seiner Analogen vorläufig am besten durch die folgende Gleichgewichtsformel ausgedrückt zu werden:



Ann Arbor, Michigan, Dezember 1912.

36. J. v. Braun und H. Deutsch:

Darstellung höhermolekularer aliphatischer gechlorter Amine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. Januar 1913.)

Während von den niederen halogenierten Aminen, Cl.X.NH_2 , die Verbindungen der Äthan- und Propan-Reihe $[\text{Br}(\text{CH})_2.\text{NH}_2$ und $\text{Br}(\text{CH})_3.\text{NH}_2]$ nach der Gabrielschen Phthalimid-Methode³⁾ und das Derivat der Pentanreihe $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_5.\text{NH}_2]$ nach dem Braunschen Chlorphosphor-Verfahren⁴⁾ sehr leicht zugänglich sind, während ferner die Verbindung der Butanreihe $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_4.\text{NH}_2]$ ⁵⁾, dann einige alkylierte Verbindungen der Pentanreihe⁶⁾ und endlich das Chlorhexyl- und Chlorheptyl-amin $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_6.\text{NH}_2$ und $\text{Cl}(\text{CH}_2)_7.\text{NH}_2]$ ⁷⁾ sich zwar in viel umständlicherer Weise, aber immerhin in greifbarer Menge fassen lassen, sind die Homologen mit noch längerer Kohlenstoffkette bis jetzt so gut wie gar nicht zugänglich. Wohl konnte der eine von uns feststellen, daß die Bis-imidchloride, die aus benzoilylierten Diaminen $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.NH}(\text{CH}_2)_x.\text{NH.CO.C}_6\text{H}_5$ mit Chlorphosphor ge-

¹⁾ Gomberg und Cone, B. **39**, 3274 [1906]; Gomberg, B. **40**, 1886 [1907].

²⁾ Gomberg, B. **40**, 1884 [1907].

³⁾ B. **21**, 1053, 2665 [1888].

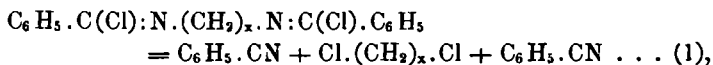
⁴⁾ B. **37**, 2915 [1904].

⁵⁾ B. **24**, 3231 [1891]; ferner B. **39**, 4121 [1906]; **42**, 1254 [1909].

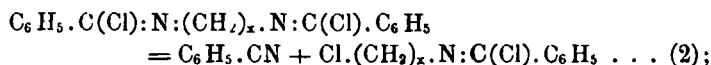
⁶⁾ Vergl. z. B. B. **28**, 1203 [1895].

⁷⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, B. **38**, 3083 [1905]; J. v. Braun und C. Müller, B. **39**, 4110 [1906].

bildet werden, beim Destillieren nicht ausschließlich in Dichloride und Benzonitril zerfallen:



sondern daneben noch gechlorte Imidchloride liefern:



aber der Umfang dieser zweiten einseitigen Spaltungsart (deren Produkte zu Chlor-aminen, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{NH}_2$, verseift werden können) ist ein so außerordentlich geringer, daß an eine Darstellung chlorhaltiger Basen auf diesem Wege zunächst gar nicht gedacht werden konnte¹⁾.

Erst die folgende Überlegung wies uns kürzlich, als wir gelegentlich anderer Untersuchungen die höheren Homologen des Chlor-amylamins benötigten, den Weg, den man zu gehen hat, um von den relativ leicht zugänglichen Benzoylderivaten aliphatischer Diamine zu Chlorbasen zu gelangen. Wir richteten nämlich unser Augenmerk auf die Tatsache, daß der Zerfall nach (2), der in ganz geringem Umfange eintritt, wenn man ein Bis-imidchlorid im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe destilliert, nicht mehr in nachweisbarem Umfange stattfindet, wenn bei gewöhnlichem Druck destilliert wird. Daraus schlossen wir, daß wenn man mit der Destillationstemperatur, d. h. also mit dem Druck noch weiter heruntergehen würde, die Dissoziation des offenbar nach (2) zunächst gebildeten gechlorten Imidchlorids in Benzonitril und Dichlorid [nach (1)] sehr stark zurückgedrängt werden müßte und man die gewünschten Verbindungen in relativ bedeutendem Umfang würde fassen können, wenn nicht ein ganzliches Ausbleiben der Dissoziation, d. h. ein unzersetztes Überdestillieren des Bis-imidchlorids, störend dazwischen treten würde.

Diese Befürchtung erwies sich nun glücklicherweise als unbegründet; denn wir fanden, daß selbst, wenn man im ganz hohen Vakuum arbeitet, die Menge des unzersetzt überdestillierenden Bis-imidchlorids eine so außerordentlich geringe ist, daß sie die Isolierung des nach (2) in reichlicher Menge gebildeten Produktes nicht stört.

Wir haben die Verhältnisse in drei Reihen: der Heptan-, der Octan- und der Dodecan-Reihe untersucht, und zwar am eingehendsten in der Oktanreihe, in der die chlorhaltigen Verbindungen bis jetzt noch nicht bekannt waren.

¹⁾ Vergl. B. 38, 2340 [1905]; 44, 1464 [1910]; 45, 1970 [1912].

Dibenzoyl-octomethylendiamin,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_8\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,

erhält man in der üblichen Weise, wenn man 1.6-Dijod-hexan, $\text{J}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{J}$ (aus $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{J}$ und Natrium, dann Verseifung mit JH^1), mit Cyankalium kondensiert, das schon bekannte Nitril der Korksäure, $\text{CN}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CN}$ (Sdp. 176–178° bei 11 mm), mit Natrium und Alkohol reduziert, den Alkohol und die geringen Mengen Ammoniak mit Wasserdampf verjagt, den Rückstand mit Wasser verdünnt und die klare (nötigenfalls filtrierte) Flüssigkeit, ohne das Diamin als solches zu isolieren, mit Benzoylchlorid behandelt.

Wenn man die Benzoylverbindung in einem Destillierkolben bei gewöhnlichem Druck mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid durch schwaches Erwärmen zusammenschmilzt und dann mit Hilfe der Wohl-Losanitschschen Apparatur²⁾ evakuiert, so stellt sich sehr bald ein Druck von etwa 0.1 mm ein, der während der ganzen nachfolgenden Destillation ziemlich unverändert bleibt.

Beim Erwärmen entweichen zunächst Ströme von Chlorwasserstoff, dann Phosphoroxychlorid, die beide erst in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensiert werden, dann folgt ein leicht flüchtiges Destillat ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$), das auch zum größten Teil die nicht mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage unkondensiert passiert und bei 194° endlich destilliert die Hauptmenge als schweres, schwach gefärbtes Öl über, während knapp 10 % als dunkler, harziger Rückstand im Kolben zurückbleiben. Man versetzt das Destillat mit Eiswasser, treibt die flüchtigen Produkte (Benzonitril und Dichlor-octan, $\text{Cl}\cdot(\text{CH}_2)_8\cdot\text{Cl}$) mit Wasserdampf ab und erhält so das Benzoyl-chlor-octylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_8\cdot\text{Cl}$, als farbloses, zähes, nach kurzem Stehen zu einer festen, schneeweißen Masse erstarrendes Öl. Man preßt die noch schwach klebrige Verbindung auf Ton, löst in nicht viel Äther und filtriert von einem äußerst geringen Rückstand (ca. 0.05 g aus 13 g Dibenzoyl-octomethylendiamin), der sich nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als Ausgangs-Benzoylverbindung erweist, ab. Das gechlorte Amid wird am zweckmäßigsten so gereinigt, daß man seine ätherische Lösung in der früher für andere gechlorte Benzamido-Verbindungen angegebenen Weise³⁾ mit gepulvertem Chlorcalcium behandelt, filtriert, die Chlorcalcium-Verbindung durch heißes Wasser zersetzt, die nunmehr gar nicht klebrige Verbindung kurze Zeit auf Ton trocknet, in wenig Äther löst und mit Petroläther versetzt. Man erhält schneeweiße Blättchen, die sich leicht in Alkohol lösen und bei 65°,

¹⁾ Hamouet, C. r. 136, 96 [1903]; J. v. Braun, B. 42, 4541 [1909].

²⁾ B. 38, 4149 [1905].

³⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 2536 [1905].

also fast bei derselben Temperatur wie Benzoyl-chloramylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl}$, einerseits und Benzoyl-chlor-dodecylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{Cl}$ andererseits, schmelzen.

0.1222 g Sbst.: 0.3023 g CO_2 , 0.0926 g H_2O . — 0.1397 g Sbst.: 0.0710 g Ag Cl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NOCl}$. Ber. C 67.29, H 8.22, Cl 12.52.

Gef. » 67.47, » 8.48, » 12.84.

Wird 8-Chlorooctyl-benzamid 5 Stunden mit Salzsäure auf 150° erhitzt, so geht es in salzsaures 8-Chlorooctyl-amin, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ über, das aber — wie die Chlorhydrate der anderen gechlorten Fettbasen — stark hygroskopisch ist. Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert es ein in Wasser sehr schwer lösliches, beständiges Platinsalz, das bei $193\text{--}194^\circ$ unter Zersetzung schmilzt.

0.1082 g Sbst.: 0.0288 g Pt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 26.44. Gef. Pt 26.61.

Beim Behandeln mit Alkali wird es leicht intramolekular unter Bildung einer mit Wasserdampf ohne Rückstand flüchtigen pyrolydin-ähnlich riechenden Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ verändert, deren gelbes Platinsalz ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 29.28. Gef. Pt 29.04) bei 197° schmilzt.

Ganz analog verläuft die Destillation des Dibenzoyl-diaminoheptans, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und des Dibenzoyl-diamino-dodecans, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit Chlorphosphor: beim ersten verflüchtigt sich unter 0.1 mm die Hauptfraktion bei ca. 165° und liefert bei weiterer Verarbeitung das bereits früher in ganz geringer Menge isolierte 7-Chlorheptyl-benzamid, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, beim Dodecamethylen-Produkt liegt der Siedepunkt der Hauptfraktion bei ca. 220° , und es resultiert das gleichfalls bereits in ganz kleiner Quantität früher erhaltene 12-Chlordodecyl-benzamid, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Schmp. 65°). Was die Ausbeute betrifft, so beträgt sie in der Heptanreihe fast 40 % der Theorie, in der Octanreihe etwas über 30 %, in der Dodecanreihe rund 30 %. Zwar findet also selbst unter diesen Bedingungen noch ein sehr weitgehender doppelseitiger Zerfall eines Bis-imidchlorids statt, immerhin aber erscheint es nunmehr möglich, die ganze Reihe der Homologen des Chloramylamins in einer Menge zu fassen, die zweifellos ein genaues Studium dieser interessanten Körperklasse und besonders ihrer intramolekularen Umwandlungen erlauben wird.