

225. J. v. Braun: Zur Kenntnis der aliphatischen Dihalogen-Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau].

(Eingegangen am 16. Mai 1913.)

Im Laufe meiner mehrjährigen Beschäftigung mit Dihalogenverbindungen der Fettreihe hatte ich Gelegenheit eine Reihe von Beobachtungen zu sammeln, die recht verschiedenartige Umsetzungen zum Gegenstand haben und gelegentlich noch weiter verfolgt werden sollen. Einen kurzen Auszug aus dem bisherigen experimentellen Material, an dessen Bearbeitung sich z. T. die HHrn. Dr. Danziger, Dr. Deutsch und Dr. Schmatloch beteiligt haben, möchte ich in Folgendem geben. Die Versuche betreffen: 1. Die Synthese von gebromten Säureestern. 2. Die Synthese von solchen Polymethylen-dibromiden, in denen ein Glied $-\text{CH}_2-$ durch $-\text{N}(\text{CN})$ — ersetzt ist. 3. Ringschlußversuche mit Cyanamid-natrium und 4. einige andere Ringschlußversuche.

1. Synthese gebromter Säureester.

Durch Einwirkung von Alkali-phenolaten oder -alkoholaten auf diprimäre Chlor-, Brom- oder Jod-Verbindungen gelingt es, bei Anwendung überschüssiger Halogenverbindungen Halogenäther [z. B. $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$] darzustellen, die bekanntlich ein wichtiges Ausgangsmaterial für weitere Synthesen bilden. Schwierigkeiten bei diesen Synthesen bieten sich nur insofern, als die Wiederentfernung der Phenoxy-Reste, deren Einführung meist mit guter Ausbeute erfolgt, durch Verseifen mit Halogenwasserstoffsäuren nur auf energische, oft das ganze Molekül schädigende Weise gelingt, während Alkoxy-Gruppen zwar leicht entfernt werden, sich aber meist nur mit schlechter Ausbeute halbseitig einführen lassen. Wir haben aus diesem Grunde die im D. R. P. 192035 von E. Merck¹⁾ erwähnte, in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht beschriebene Einführung eines organischen Säurerestes $-\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ in aliphatische Dihalogenverbindungen näher untersucht und zwar waren wir bestrebt, festzustellen: 1. in welchem Umfang sich der Ersatz eines der beiden Halogene unter verschiedenen Bedingungen durchführen läßt, und in welcher Weise er von der Stellung der Halogenatome zu einander beeinflußt wird, und 2. mit welcher Leichtigkeit das neu eingeführte Säureradikal wieder eliminiert werden kann. Wie führten die Versuche der Hauptsache nach mit Derivaten der Benzoesäure, die durch fraktionierte Destillation eine

¹⁾ Friedländer, VIII, 1059.

besonders bequeme Reindarstellung zuließen, durch und stellten in bezug auf Punkt 2. fest, daß Verbindungen von der Formel $\text{Br}(\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{COR}$ resp. $\text{J}(\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{COR}$ unserer Erwartung zufolge ganz außer-

ordentlich leicht verseift werden können: sie verlieren ihren Säurerest nicht nur leicht unter dem Einfluß von Mineralsäuren und Alkalien, sondern schon bei längerer Einwirkung von kaltem Wasser und Alkohol. Dadurch erklärt es sich, daß die vor längerer Zeit schon von Demole ¹⁾ in alkoholisch-wäßriger Lösung untersuchte Einwirkung von Äthylenbromid auf Kaliumacetat nur ganz geringe Mengen Bromäthyl-acetat, $\text{Br}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (neben dessen Verseifungsprodukten) geliefert hat, und daß die Isolierung der gebromten Ester nur gelingt, wenn man bei Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, oder nach dem E. Merckschen Verfahren ganz ohne Lösungsmittel arbeitet.

Wenn man nun — was wir am empfehlenswertesten fanden — das trockene Natriumsalz der organischen Säure mit 1.5 Mol. des Dibromids bis nahe dem Siedepunkt des letzteren unter Rühren mehrere Stunden erhitzt, so hängt die Richtung, welche die Reaktion einschlägt, in überraschend hohem Maße von der Entfernung der Halogenatome im angewandten Bromid ab: während die Umsetzung mit Phenol-natrium bei allen Dibromiden mit ca. 60 % Ausbeute die Bromäther, $\text{Br}(\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und nur in geringerer Menge die Diäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_x \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, liefert ²⁾, führt die Einwirkung von Natriumbenzoat auf Äthylenbromid so gut wie ausschließlich zum (bereits bekannten) Äthylen-dibenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, neben welchem Bromäthyl-benzoat, $\text{Br}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sich nicht nachweisen läßt; in der Trimethylen-Reihe steigt die Ausbeute am gebromten Ester, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bereits auf etwas über 30 %, in der Tetramethylen-Reihe, $\text{Br}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, auf 45 %, beim Bromamyl-benzoat, $\text{Br}(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (aus Dibrom-pentan) beträgt sie schon über 60 %, um in der Heptan-Reihe, der höchsten von uns untersuchten, fast 75 % an gebromtem Monobenzoat, $\text{Br}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, zu erreichen.

Die gebromten Benzoessäureester, deren Analoga in der Fettsäurereihe sich einigen Vorversuchen zufolge mit derselben Leichtigkeit und ähnlicher Ausbeute bilden, sind flüssig, unzersetzt destillierbar und eignen sich selbstverständlich für eine Reihe von Umsetzungen;

¹⁾ A. 177, 45 [1875].

²⁾ Vergl. über die Darstellung von $\text{Br}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Wohl und Berthold, B. 43, 2175 [1910]; von $\text{Br}(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ v. Braun und Steindorff, B. 38, 956 [1905].

wir werden demnächst an einigen Beispielen ihre Umwandlung in Oxy-Basen und in Oxy-Aldehyde (über die Nitroalkylester)¹⁾ beschreiben.

γ -Brompropyl-benzoat, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Erhitzen von Trimethylenbromid ($1\frac{1}{2}$ Mol) mit Natriumbenzoat (1 Mol.) im auf 200° erwärmten Ölbad muß ca. 10 Stdn. fortgesetzt werden, bevor das Salz sich vollständig umgesetzt hat: zu der am Anfang zähen und wasserhellen, gegen Ende der Operation gelb gefärbten und dünnflüssigeren Masse setzt man Wasser und Äther, trocknet das Reaktionsprodukt mit Chlorcalcium und fraktioniert im Vakuum.

Unter 15 mm erhält man bei $60-90^\circ$ als Vorlauf das unveränderte Trimethylenbromid, dann bei $160-190^\circ$ den gebromten Ester und schließlich einen fast bromfreien, sehr bedeutenden Rückstand, der bei $245-255^\circ$ überdestilliert, schnell fest wird und sich als das bei 57° schmelzende, auf anderem Wege früher²⁾ dargestellte Trimethylen-dibenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erweist.

0.1361 g Sbst.: 0.3572 g CO_2 , 0.0742 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 71.80, H 5.7.

Gef. » 71.60, » 6.06.

Der in der mittleren Fraktion enthaltene Brompropyl-benzoesäureester geht beim nochmaligen Fraktionieren unter 14 mm der Hauptsache nach bei $162-164^\circ$ (nach der Patentbeschreibung bei $147-149^\circ$ unter 6 mm) über.

0.1354 g Sbst.: 0.2465 g CO_2 , 0.0593 g H_2O . — 0.1325 g Sbst.: 0.1019 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. C 49.38, H 4.56, Br 32.89.

Gef. » 49.65, » 4.87, » 32.73.

und stellt eine farb- und geruchlose, ganz unverändert haltbare Flüssigkeit dar, die auch bei andauernder Abkühlung nicht erstarrt.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit Jodnatrium (1.5—2 Mol.) in alkoholischer Lösung läßt sich das gesamte Brom eliminieren, man erhält aber den γ -Jodpropyl-benzoesäureester, $\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, der unter 12 mm bei $175-178^\circ$ als schwach gefärbte Flüssigkeit siedet,

0.1579 g Sbst.: 0.1269 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J}$. Ber. J 43.77. Gef. J 43.64,

nur in einer Ausbeute von rd. 70 %. Im Vorlauf ist eine niedriger siedende jodhaltige Verbindung enthalten — wahrscheinlich der durch Verseifung gebildete Jod-propylalkohol, $\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH}$. Leichter noch findet beim Jod- und beim Bromester die Abspaltung der Benzoesäure beim Erwärmen mit wäßrigem Alkohol statt.

¹⁾ Vergl. B. 45, 384 [1912]; 46, 103, 1266 [1913].

²⁾ Reboul, A. ch. [5] 14, 500 [1878].

δ -Brombutyl-benzoat, $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{O.CO.C}_6\text{H}_5$, wird in genau derselben Weise wie die Propylverbindung dargestellt. Das in der Fraktion 170—200° (15 mm) enthaltene Rohprodukt geht beim nochmaligen Fraktionieren bei 176—178° (14 mm) über

0.1388 g Sbst.: 0.1006 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 31.22. Gef. Br 30.85,

und ist gleichfalls farb- und geruchlos. Das im Rückstand verbleibende Tetramethylen-dibenzoat, welches beim Erkalten fest wird, haben wir nicht näher untersucht.

Beim ε -Bromamyl-benzoat, $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{O.CO.C}_6\text{H}_5$, haben wir die leichte Zugänglichkeit des 1.5-Dibrom-pentans benutzt, um den Einfluß der Temperatur auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des trocknen Natriumbenzoats genauer zu verfolgen. Dieser Einfluß ist recht bedeutend und entspricht ziemlich genau der üblichen Geschwindigkeitsverdoppelung bei einem Temperaturzuwachs von 10°; denn unter ganz denselben Bedingungen (3-stündiges Erwärmen unter energischem Rühren), unter denen bei 200—210° 61% des Natriumsalzes in den Bromester übergehen, werden bei 190—200° kaum 35% und bei 160—170° nicht ganz 7% umgesetzt. Beim Siedepunkt des Dibrom-pentans ist die Umsetzung eine sehr schnelle, das Bromid zersetzt sich aber zum Teil.

Der Bromamyl-benzoesäureester, der beim ersten Fraktionieren unter 18 mm Druck bei 180—210° übergeht, destilliert beim nochmaligen Rektifizieren fast der gesamten Menge nach unter 12 mm Druck bei 188—190°¹⁾,

0.1378 g Sbst.: 0.0953 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 29.52. Gef. Br 29.44,

ist gleichfalls farb- und geruchlos und erstarrt auch bei längerem Abkühlen nicht. Ebenso flüssig ist der in geringer Menge entstehende Pentamethylen-dibenzoessäureester.

Die Verseifung des Bromamyl-benzoats findet genau so leicht, wie die des Brompropyl-benzoats statt; erwärmt man es mit alkoholisch-wäßrigem Kali, so ist in der Flüssigkeit sehr bald Benzoesäure und Bromwasserstoffsäure nachweisbar, und es tritt der charakteristische Geruch des Pentamethylenoxyds, $(\text{CH}_2)_5\text{>O}$, auf, welches, wie Clarke²⁾ ganz kürzlich gezeigt hat, noch einfacher direkt aus 1.5-Dibrom-pentan gewonnen werden kann.

7-Bromheptyl-benzoat, $\text{Br}(\text{CH}_2)_7\text{O.CO.C}_6\text{H}_5$, das höchste von uns dargestellte Glied aus der Reihe der gebromten Benzoesäure-

¹⁾ Nach der Patentbeschreibung 185—187° unter 5 mm Druck.

²⁾ Soc. 101, 1788 [1912].

ester siedet unter 11 mm Druck bei 205—210°, und erstarrt gleichfalls nicht.

0.1042 g Sbst.: 0.2161 g CO₂, 0.0623 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 0.1071 g AgBr.

C₁₄H₁₉O₂Br. Ber. C 56.17, H 6.40, Br 26.72.

Gef. » 56.56, » 6.64, » 26.62.

Es setzt sich mit Jodnatrium wie der Ester der Propylreihe mit nur 50—60% Ausbeute um zum Jodheptyl-benzoat, J.(CH₂)₇.O.CO.C₆H₅,

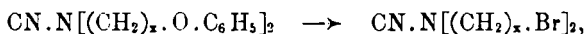
0.2085 g Sbst.: 0.1423 g AgJ.

C₁₄H₁₉O₂J. Ber. J 36.67. Gef. J 36.8°,

das unter 11 mm Druck bei 220—224° siedet und ein schwach gelb gefärbtes, schweres Öl darstellt.

2. Di-bromalkyl-cyanamide.

Vor mehreren Jahren¹⁾ machte ich die Beobachtung, daß sich im Phenoxypropyl-bromamyl-cyanamid, C₆H₅.O.(CH₂)₃.N(CN).(CH₂)₃.Br, das bei der Bromcyan-Aufspaltung des Phenoxypropyl-piperidins, C₆H₅.O.(CH₂)₃.N<(CH₂)₃, gewonnen worden war, der Phenoxy-Rest durch Bromwasserstoffsäure leichter als die Cyangruppe verseifen läßt. Es war nun klar, daß, wenn die von Traube und Engelhardt²⁾ mit gewöhnlichen Halogenalkylen durchgeführte Dialkylierung des Cyanamid-natriums sich auf Halogen-phenyläther würde übertragen lassen, die partielle Verseifung dieser letzteren



zu Dibromiden führen würde, die in ihrem Verhalten die weitgehendste Analogie mit gewöhnlichen Polymethylen-dibromiden zeigen müßten, so lange man das indifferente mittlere Glied CN.N< intakt lassen wird.

Die Synthese eines symmetrischen Dibromalkyl-cyanamids läßt sich nun, wie sich herausstellte, in der Tat verhältnismäßig leicht durchführen, wenn man von Cyanamid-natrium und γ -Phenoxypropyljodid, J.(CH₂)₃.O.C₆H₅, ausgeht; sie bereitet viel größere Schwierigkeiten in der Phenoxyäthylreihe, wo bei der Alkylierung die Bildung des ungesättigten Äthers CH₂:CH.O.C₆H₅ in den Vordergrund tritt, und wo die partielle Verseifung sich nur sehr schwer regulieren läßt und noch schwieriger gestalten sich die Verhältnisse in den höheren Reihen: das Di-brompropyl-cyanamid, Br.(CH₂)₃.N(CN).(CH₂)₃.Br, dürfte also bis auf weiteres der einzige ohne übermäßige

¹⁾ B. 42, 2036 [1909].

²⁾ B. 44, 3149 [1911]; vergl. auch Diels und Gollmann, B. 44, 3158 [1911].

Schwierigkeiten zugängliche Repräsentant der neuen stickstoffhaltigen Dibromide bleiben.

Erwärmt man feingepulvertes technisches Cyanamid-natrium (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit γ -Phenoxy-propyljodid (etwas mehr als 2 Mol.), so ist nach $1\frac{1}{2}$ Stunden die Reaktion beendet. Wasser scheidet aus der nur schwach getrübbten alkoholischen Lösung ein Öl ab, das nach dem Trocknen unter 10 mm Druck zunächst bei $100\text{--}150^\circ$ eine ganz schwach jodhaltige Fraktion liefert; dann steigt die Temperatur schnell, und es destilliert bei $270\text{--}295^\circ$ einen nur geringen Rückstand hinterlassend, der Rest als dickes, schwach gelb gefärbtes Öl. In der niederen Fraktion ist neben unverändertem Jodid auch Allyl-phenyl-äther enthalten; die höhere Fraktion, die beim nochmaligen Destillieren fast vollständig bei $295\text{--}300^\circ$ (13 mm) übergeht und deren Menge nahezu 60% der Theorie beträgt, stellt das reine Di-phenoxypropyl-cyanamid, $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{(CH}_2)_3\text{.}]_2\text{N.CN}$ dar.

0.1406 g Subst.: 0.3786 g CO_2 , 0.0900 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 73.55, H 7.10.

Gef. » 73.46, » 7.16.

Zur Ablösung der Phenoxy-Reste hat es sich am zweckmäßigsten erwiesen, 25 Stunden mit der 8-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure in der Wasserbadkanone zu erwärmen: etwa die Hälfte erleidet zwar hierbei auch eine Veränderung der Cyangruppe, man ist aber sicher die übrigen 50% rein zu fassen, während man bei weniger energischer Verseifung ein an Brom ärmeres Produkt zu isolieren riskiert.

Das Di-brompropyl-cyanamid $\text{Br}.\text{(CH}_2)_3\text{.N}.\text{(CN)}.\text{(CH}_2)_3\text{.Br}$ hinterbleibt nach dem Verdünnen des Rohrinhalts mit Wasser, Aufnehmen mit Äther, Waschen mit Alkali, Trocknen, Abdestillieren des Äthers, und schließlich sorgfältigem Absaugen im Exsiccator als hellbraun gefärbtes, schweres Öl.

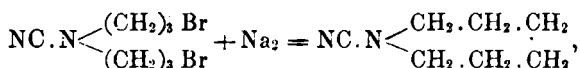
0.1553 g Subst.: 0.1700 g CO_2 , 0.0603 g H_2O . — 0.3590 g Subst.: 0.476 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. C 29.52, H 4.23, Br 56.34.

Gef. » 29.86, » 4.34, » 56.11.

Es löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, ist geruchlos, mit Wasserdampf nicht flüchtig und erleidet beim Destillieren vollständige Zersetzung. Abgesehen von dieser Differenz ist es in seinem Verhalten dem 1.7-Dibrom-heptan, wie durch orientierende Vorversuche festgestellt wurde, ganz analog. Eingehender habe ich einstweilen nur sein Verhalten gegen Natrium untersucht. Es reagiert damit in trockenem Äther etwa mit derselben Lebhaftigkeit wie 1.6-Dibrom- und 1.7-Dibrom-heptan, und die nach 1-tägigem Stehen halogenfreie Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers ein Öl von süßlichem, an *N*-Cyan-piperidin erinnerndem Geruch; von dem

Produkt geht indessen nur ein geringer Bruchteil unzersetzt, und zwar bei 110—120° (11 mm) über; der Rest hinterbleibt als zähe nicht destillierbare Masse. Das Flüchtige wurde mit Salzsäure verseift und mit Hilfe des Platinsalzes (Schmp. 148—149°) als Hexamethylenimin¹⁾ erkannt, der bei weitem größere, nicht flüchtige Teil ließ leider keine nähere Charakterisierung zu: er dürfte neben dem flüchtigen Cyan-hexamethylenimin,



ebenso durch extramolekularen Ringschluß entstanden sein, wie sich das polymere Hexamethylenimin neben dem monomolekularen Imin aus Brom-hexylamin $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$ bildet, und es ist jedenfalls daraus zu ersehen, daß die Stelle, an welcher der 7-gliedrige N- und C-Ring geschlossen wird, für den Umfang des Ringschlusses ohne besondere Bedeutung ist.

Während sauerstofffreie Bromalkyle (z. B. Isoamyl-bromid) mit Cyanamid-natrium leicht reagieren²⁾, setzt sich Phenoxyäthyl-bromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{Br}$, damit nicht merklich um, und muß daher erst in das zugehörige, wie es scheint bis jetzt noch nicht in der Literatur beschriebene Jodid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{J}$, übergeführt werden.

Dieses wird nach dem Kochen des Bromids mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung und Füllen mit Wasser in fester schneeweißer Form erhalten, ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und erweist sich nach gutem Abpressen auf Ton als rein. Der Schmelzpunkt liegt bei 31—32°.

0.1834 g Subst.: 0.1730 g AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{OJ}$. Ber. J 51.21. Gef. J 50.99.

Die wie beim höheren Homologen verlaufende Umsetzung des Jodids mit Natrium-cyanamid führt zu einem Produkt, von dem das allermeiste im Vakuum unterhalb von 150°, und nur ca. 20% um 290° herum destillieren.

In dem Vorlauf ist außer geringen Mengen unveränderten Jodids im wesentlichen Phenyl-vinyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, enthalten, der daraus durch mehrmalige Destillation rein (Sdp. 158—160°)³⁾ isoliert werden kann.

0.1635 g Subst.: 0.4919 g CO_2 , 0.1058 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$. Ber. C 79.94, H 6.72.

Gef. » 79.63, » 7.02.

¹⁾ Vergl. J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 3083 [1905].

²⁾ Traube und Engelhardt, l. c.

³⁾ Nach Wohl und Berthold (B. 43, 2175 [1910]), welche die Verbindung aus Bromphenetol und Alkali erhalten haben, liegt der Siedepunkt bei 155—156°.

Die höhere Fraktion, die aus dem gesuchten Di-phenoxyäthylcyanamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{N}(\text{CN})\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, besteht, erstarrt zum größten Teil beim Erkalten und stellt nach dem Abpressen auf Ton schneeweiße Blättchen vom Schmp. 96° dar.

0.1433 g Sbst.: 0.3803 g CO_2 , 0.0824 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 72.34, H 6.38.

Gef. » 72.38, » 6.41.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure zeigte sich, daß die Cyan-Gruppe hier leichter als im Phenoxypropan-Derivat in Mitleidenschaft gezogen wird; durch eine Reihe von Versuchen stellte ich fest, daß ein annähernd reines Dibromid bei 28-stündigem Erwärmen mit der 5-fachen Menge rauchender HBr im Wasserbad erhalten wird, seine Menge ist aber so gering (10–12 % des Cyanamids, d. h. etwa 2 % des Phenoxyäthyl-jodids), daß ich die weiteren Versuche aufgeben habe.

Ich tat dies auch mit aus dem Grunde, weil die Darstellung des Thiomorpholins, $\text{HN} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{S}$, die als besonders verlockende synthetische Verwendung des Di-bromäthyl-cyanamids erscheint, sich wahrscheinlich leichter mit Hilfe der inzwischen von Clarke¹⁾ auf anderem Wege dargestellten *N*-Alkyl-thio-morpholine wird erreichen lassen. — Zum Schluß möchte ich bemerken, daß der β -Jodäthyl-äthyläther, $\text{J}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ²⁾, sich mit Natrium-cyanamid der Hauptsache nach auch unter Bildung des zugehörigen ungesättigten Äthers umsetzt, und daß aus α -Jodamyl-phenyläther, $\text{J}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, zwar primär ein mit Wasserdampf nur zum geringen Teil flüchtiges öliges Produkt gebildet wird, daß dieses aber beim Destillieren zum allergrößten Teil unter Bildung von Amylen-phenyläther, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, spaltet, so daß die Reindarstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{N}(\text{CN})\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ kaum durchführbar erscheint.

3. Cyanamid-natrium und Dibromide.

Während Ammoniak auf offene Dibromide resp. -jodide in komplizierterer Weise einwirkt³⁾, kann man, wie ich vor mehreren Jahren an den Beispielen des Piperidins und Dihydro-isoidols gezeigt habe⁴⁾, ihren Übergang in cyclische Imine dadurch erreichen, daß man sie

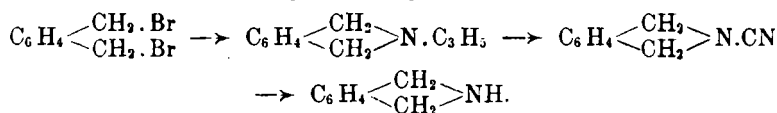
¹⁾ Soc. 101, 1583 [1912].

²⁾ Bezüglich der Darstellung vergl. Karvonen, B. 42, 687 [1909].

³⁾ Vergl. z. B. die Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Xylylenbromid bei Scholtz, B. 24, 2402 [1891]; 31, 1700 [1898].

⁴⁾ B. 33, 2734 [1900]; 43, 1353 [1910].

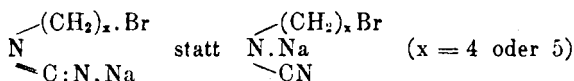
mit passend gewählten primären Basen zu tertiären Ringiminen umsetzt und diese mit Bromcyan entalkyliert, z. B.



Es schien mir nun in hohem Grade wahrscheinlich, daß durch Anwendung des Cyanamid-natriums an Stelle des primären Amins der Weg sich um eine Phase würde verkürzen lassen und daß man so vor allem für das Pyrrolidin und Dihydro-isoindol zu einer recht bequemen Darstellungsmethode würde gelangen können. Zu meiner nicht geringen Überraschung stellte sich indessen heraus, daß weder fünf- noch sechsgliedrige Kohlenstoff-Stickstoffringe mit Hilfe von Natrium-cyanamid in nennenswertem Umfang gewonnen werden können.

Wird Pentamethylen-bromid (1 Mol.) mit Natrium-cyanamid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich das Natriumsalz ganz umgesetzt hat, so scheidet Wasser aus der braunrot gefärbten Flüssigkeit ein Öl ab, das beim Destillieren unter 12 mm schon unterhalb von 100° eine geringe, stark ungesättigt reagierende Fraktion liefert; um 110° erhält man eine geringe Spur *N*-Cyan-piperidin, dann steigt die Temperatur schnell und es hinterbleibt die Hauptmenge als zähes, nicht destillierbares, noch etwas bromhaltiges Öl. Genau dieselben Erscheinungen treten auf, wenn 1.5-Dijod-pentan verwendet wird und auch beim 1.4-Dijod-butan ist das Bild dasselbe. Verwendet man *o*-Xylylen-bromid, welches mit Cyanamid-natrium sehr energisch reagiert, so erhält man als Reaktionsprodukt eine halbfeste, sehr klebrige Masse, aus der sich durch Behandlung mit heißem Methylalkohol und sehr langsames Erkalten in äußerst geringer Menge ein gut kristallisiertes Produkt fassen läßt; dieses besitzt zwar die Zusammensetzung des bei 81° schmelzenden Cyan-dihydro-isoindols ($\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$, Ber. N 19.44, Gef. N 19.45), schmilzt aber erst bei 235–236°, und dürfte demnach die zwei- oder dreifache Molekulargröße besitzen.

Die Gegenwart der Cyangruppe am Stickstoff lenkt also offenbar die Reaktion nach der Richtung, daß nicht je ein, sondern mehrere Moleküle Cyanamid-natrium und Dihalogenid sich mit einander umsetzen. Sucht man nach einer Erklärung dafür, so scheint es mir am einleuchtendsten anzunehmen, daß, nachdem das eine Natrium des Natrium-cyanamids sich umgesetzt hat, die neue bromhaltige Verbindung in der Isoform



reagiert, und daß bei der 1.7- resp. 1.8-Stellung des Halogens und des Metalls ihre intramolekulare Einwirkung auf einander nicht mehr recht zustande kommen kann, ganz ähnlich wie sich 6-Bromhexyl-

und 7-Bromheptyl-amin, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$, vorwiegend extramolekular und nicht intramolekular verändern¹⁾.

4. Andere Ringschluß-Versuche.

Während 5-gliedrige Kohlenstoffringe sich bekanntlich aus 1.4-Dihalog-Verbindungen und Natrium-malon- resp. -acetessigester quantitativ bilden, ist die Bildung von 6-Ringen (aus 1.5-Dihalog-Verbindungen) eine geringere und noch schwieriger kommt aus 1.6-Dihalog-Verbindungen die Bildung eines 7-Ringes zustande. Darüber hinaus ist, wie sich mit Hilfe von 1.7-Dibrom-heptan und Acetessigester feststellen ließ, eine Ringbildung überhaupt nicht mehr wahrzunehmen.

Wird 1 Mol. Dibrom-heptan mit einer alkoholischen Lösung von 2 Atm. Natrium und 2 Mol. Acetessigester bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht, so nimmt Wasserdampf aus der Flüssigkeit so gut wie gar nichts mit; wendet man 1 Mol. Acetessigester an, so verflüchtigt sich lediglich die Hälfte des angewandten Bromids. Das zurückbleibende Öl ist in beiden Fällen nur ganz schwach bromhaltig und zersetzt sich beim Destillieren. Wenn man es in der üblichen Weise mit Alkali verseift, so erhält man als alkali-unlösliches Produkt in einer ganz ausgezeichneten Ausbeute (60%) ein schnell erstarrendes Öl, das nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin silbergänzende Blättchen vom Schmp. 72° darstellt und die Zusammensetzung des 2.12-Diketo-tridecans, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, besitzt, in dem die beiden Ketongruppen weiter als in irgend einem bisher bekannten Diketon von einander entfernt sind.

0.1105 g Sbst.: 0.2974 g CO_2 , 0.1116 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber. C 73.52, H 11.40.

Gef. » 73.40, » 11.22.

Das Semicarbazon des Diketons bildet sich leicht und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 184° .

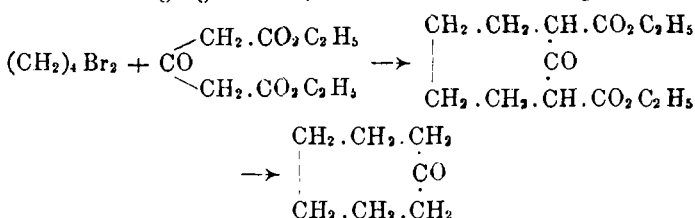
0.1148 g Sbst.: 25.4 ccm N (20° , 767 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. N 25.76. Gef. N 26.01.

In der alkalischen Verseifungsflüssigkeit ist neben der aus dem Ester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ durch die normale Säurespaltung hervorgehenden Nonan-dicarbonsäure noch in ganz geringer Menge die durch gemischte Spaltung entstehende Ketonsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ enthalten, die bei $59-62^\circ$ schmilzt, sich aber in Anbetracht der geringen Quantität nicht ganz analysenrein gewinnen ließ.

¹⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 3083 [1905]; J. v. Braun und C. Müller, B. 39, 4110 [1906].

Die wenig günstige Ausbeute an Suberon bei der Trockendestillation des korksauren Calciums veranlaßte mich, zu prüfen, ob nicht 1.4-Dibrom-butan und Aceton-dicarbonssäureester, die beide ziemlich leicht zugänglich sind, im Sinne der Gleichung



zu einer Suberon-Synthese Verwendung finden könnten.

Es zeigte sich, daß aus der Wechselwirkung der beiden unter den üblichen Bedingungen ein zähes Öl resultiert, von dem nur etwa 10% sich abdestillieren läßt (und zwar im wesentlichen bei 160—180° unter 14 mm Druck), während der Rest als nichtflüchtige, dicke Masse zurückbleibt. Verseift man das gesamte Destillat mit Alkali, leitet Wasserdampf durch und schüttelt das Übergegangene mit Semicarbazid, so läßt sich zwar reines Suberon-semicarbazon (Schmp. 163°) erhalten, indessen in einer Menge, die viel zu gering ist, als daß sich diese Synthese zu einer praktischen Darstellung des Suberons ausgestalten ließe.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß ich sowohl mit 1.4-Dijod-butan als auch mit 1.5-Dijod-pentan versucht habe, der Frage nach der Bildung cyclischer Quecksilber-Verbindungen näher zu treten.

Beide Jodide setzen sich mit verdünntem (0.20—0.25-proz.) Natriumamalgam bei Gegenwart von etwas Essigester mit derselben Energie wie z. B. Jodäthyl um: in beiden Fällen erhält man in Äther leicht lösliche, von Jod fast freie Verbindungen mit organisch gebundenem Quecksilber, die aber auch im Vakuum sich nur zum ganz geringen Teil (und zwar zwischen 100° und 170°) verflüchtigen: die Hauptmenge wird beim weiteren Erwärmen unter Quecksilber-Abscheidung zersetzt. Da Tetramethylen- und Pentamethylen-quecksilber zweifellos unzersetzt siedende Flüssigkeiten darstellen dürften, so führt die Einwirkung von Natriumamalgam wahrscheinlich zu Polymeren,



und das läßt wiederum schließen, daß die Bildung quecksilberhaltiger Ringe, $(\text{CH}_2)_x > \text{Hg}$, anderen Gesetzen folgt als die Bildung rein kohlenstoffhaltiger oder kohlenstoff-stickstoff-haltiger Ringgebilde; völlig überraschend ist dies Resultat nicht, wenn man bedenkt, wie sehr sich nach meinen früheren Versuchen¹⁾ schon die Bildungstendenz der Polymethylen-sulfide von der der Polymethylen-imine unterscheidet.

¹⁾ B. 43, 545, 3221 [1910].