

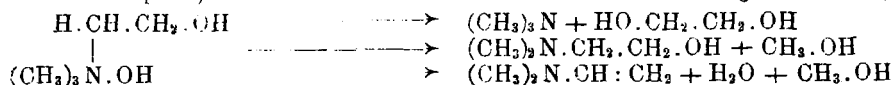
N-Cyan morphopyrrolidin darstellt, aber noch etwas bromhaltig ist und wohl durch das Produkt der Bromcyan-Ringsprengung ein wenig verunreinigt sein dürfte. Immerhin zweifeln wir nicht, daß die auch in anderen Fällen*) zur Reindarstellung eines *N*-Cyan-Produkts benutzten Methoden sich hier werden anwenden lassen, so daß das *N*-Benzyl-morphopyrrolidin wohl sicher als Eingangspforte zu dem weiteren Gebiet der Morphopyrrolidine betrachtet werden kann.

296. **Julius v. Braun und Werner Schirmacher:**
 „Amyl-äthylenoxyd aus Önanthol.“

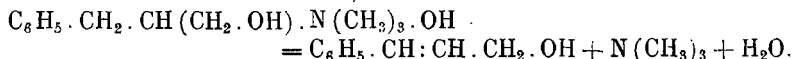
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 25. Mai 1923.)

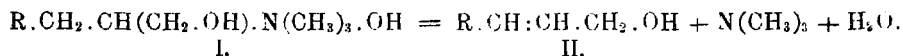
Während das einfachste Cholin nach den Versuchen von K. H. Meyer und H. Hopff¹⁾ sich beim Destillieren nach drei Richtungen zersetzt,



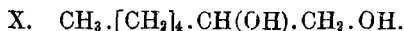
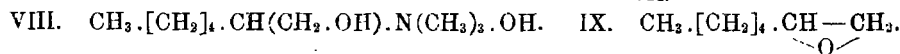
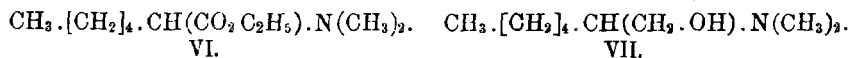
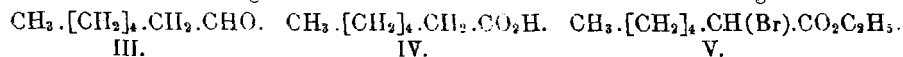
spalten sich Cholone der fett-aromatischen Reihe mit einem zum Benzol-Kern β -ständigen CH_2OH -Komplex und einer ebenso β -ständigen Ammoniumgruppe, die einzigen bisher untersuchten Vertreter vom Typus I²⁾ nach Karrer und Horlacher³⁾ ausschließlich im Sinne der Gleichung:



Es ist wahrscheinlich, daß die vielfach zutage tretende Tendenz zur Bildung einer dem Benzol-Kern benachbarten Doppelbindung auf diesen Reaktionsverlauf besonders fördernd wirkt, es ist aber auch denkbar, daß er ganz allgemein bei offenen Homologen des Cholins von der Formel I eintreten kann.



Wir haben die Reaktion, die möglicherweise geeignet war, uns eine Reihe β, γ -ungesättigter, für die von uns über die ungesättigten Verbindungen begonnene Untersuchung⁴⁾ wichtiger Alkohole zu liefern, in der Heptyl-Reihe einer Prüfung unterzogen, wo wir, ausgehend vom Önanthol mit Hilfe durchsichtiger Reaktionen bis zum Cholin VIII vordringen konnten.



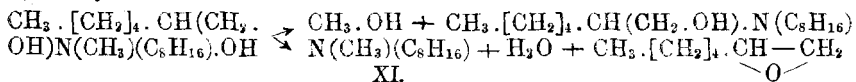
6) vergl. z. B. J. v. Braun, B. 44, 1257 [1911].

1) B. 54, 2274 [1921].

2) Die von Rabe und Hallenleben untersuchten Verbindungen (B. 43, 884, 2622 [1910]) gehören den Typen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}[\text{OH}]\text{R}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ an.

3) Helv. 5, 371 [1922]. 4) B. 56, 538 [1923].

Seine Spaltung lieferte uns nun bemerkenswerter Weise weder die bei den Versuchen von K. H. Meyer und Hopff noch von Karrer und Horlacher zutage getretenen Produkte, sondern ausschließlich das *n*-Amyl-äthylenoxyd (IX) mit allen bei einem α -Oxyd zu erwartenden chemischen Eigenschaften. Die Reaktion wurde auch dann nicht in die Richtung des ungesättigten Alkohols gedrängt, als wir in V an Stelle des Dimethylamino-Restes einen davon in Größe und Bau völlig abweichenden Rest, den des Kopellidins, $(C_8H_{16})N-$, einführten. Zwar zeigte sich, einerlei ob A- oder B-Kopellidin⁵⁾ angewandt wurde, daß ein Teil des Cholins bei höherer Temperatur Methylalkohol abspaltete, der Teil aber, der Trimethylamin und Wasser verlor, lieferte ausschließlich *n*-Amyl-äthylenoxyd.



Es ist im höchsten Maße wahrscheinlich, daß wenigstens in den höheren Gliedern der aliphatischen, ferner auch der fett-aromatischen Reihe derselbe Reaktionsverlauf zutage treten und zahlreiche Glieder der substituierten Äthylenoxyd-Reihe zugänglich machen wird. Ihre systematische Untersuchung, gerade in den höheren Gliedern, dürfte vor allem in geruchs-chemischer Beziehung für den Vergleich mit den ihnen isomeren Aldehyden von Interesse sein.

Beschreibung der Versuche.

Die Oxydation des Önanthols zur Heptylsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure konnten wir mit 75%, die weitere Umwandlung in den α -Brom-heptylsäure-äthylester mit fast 80% Ausbeute bewerkstelligen. Erwärmt man den Ester im Rohr mit 33-proz. benzolischer Dimethylamin-Lösung, so ist nach etwa 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. die Reaktion zu Ende und das Rohr von einer Krystallmasse erfüllt. Das in der üblichen Weise isolierte Reaktionsprodukt, der

α -Dimethylamino-heptylsäure-ester (VI),

stellt ein kaum gefärbtes, ganz schwach basisch riechendes Öl dar und siedet unter 10 mm recht scharf bei 100° (Ausbeute 90% der Theorie).

0.1370 g Sbst.: 0.3303 g CO₂, 0.1407 g H₂O.

C₁₁H₂₃O₂N. Ber. C 65.62, H 11.5. Gef. C 65.77, H 11.5.

Zu seiner Charakteristik eignet sich gut das sich schnell bildende Jodmethylat, das fest ist und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 126° schmilzt.

0.1042 g Sbst.: 0.0716 g AgJ.

C₁₂H₂₆O₂NJ. Ber. J 36.98. Gef. J 37.14.

Wenn man den Ester in absolut-alkohol. Lösung auf die 2 $\frac{1}{2}$ -fache theoretische Menge Natrium fließen läßt und dann in der üblichen Weise weiter verfährt, so erhält man in einer zwischen 60 und 65% liegenden Ausbeute (demnach bedeutend mehr, als sie Karrer⁶⁾ im Durchschnitt bei seinen Reduktionsversuchen mit basischen Estern zu verzeichnen hatte) den

β -Dimethylamino-heptylalkohol (VII)

als farbloses, unter 10 mm bei 97–98° ohne Vorlauf und Rückstand siedendes Öl.

⁵⁾ Wegen der Bezeichnung vgl. B. 56, 1565 [1923].

⁶⁾ Helv. 5, 469 [1922].

0.1873 g Sbst.: 0.4638 g CO₂, 0.2238 g H₂O.

C₉H₂₁ON. Ber. C 67.86, H 13.30. Gef. C 67.55, H 13.37.

Sein Chlorhydrat ist ölig; das Pikrat schmilzt bei 98°, das sich leicht bildende, in Alkohol leicht lösliche, gut kristallisierte Jodmethylat bei 122°.

0.1152 g Sbst.: 0.0902 g AgJ.

C₁₀H₂₄ONJ. Ber. J 42.14. Gef. J 42.32.

n-Amyl-äthylenoxyd (IX).

Das Jodmethylat liefert, wenn man es mit Silberoxyd umsetzt und die Lösung eindunstet, das quartäre Hydroxyd (VIII) als feste Krystallmasse, die wir im Vakuum einer Zersetzung unterwarfen. Dabei verflüchtigt sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, ein von Wasser durchsetztes Öl, das nach dem Aufnehmen in Äther und Durchschütteln mit Wasser sich als fast stickstoff-frei erwies und nach dem Trocknen und Abäthern völlig konstant, ohne einen nennenswerten Rückstand zu hinterlassen, bei 143—145° siedete. Die Verbindung, deren Menge rund 80% der erwarteten beträgt, ist mit dem Önanthol isomer:

0.2380 g Sbst.: 0.6396 g CO₂, 0.2656 g H₂O.

C₇H₁₄O. Ber. C 73.62, H 12.36. Gef. C 73.31, H 12.49,

besitzt aber einen davon völlig verschiedenen, frucht-ähnlichen Geruch und andere Eigenschaften. Für die Dichte ($d_4^{13.5}$) fanden wir 0.8385, für die Lichtbrechung ($n_D^{13.5}$) 1.4164, woraus sich die Mol.-Refraktion 34.13 berechnet, während ein Oxyd C₇H₁₄O 33.97 verlangt.

Gegen Kaliumpermanganat ist der Stoff völlig beständig, er gibt gar keine Rotfärbung mit Fuchsin-Schwefliger-Säure, verhält sich indifferent gegen Natriumbisulfit und Semicarbazid und erleidet keine Veränderung beim Stehen an der Luft. Er ist auch gegen Wasser sehr widerstandsfähig und wird beim Kochen innerhalb etwa 20 Min. nicht in nachweisbarer Weise angegriffen. Ersetzt man das Wasser durch 20-proz. Schwefelsäure, so tritt nach ½ Stde. der typische Geruch des Önanthols auf, und die Reaktion mit Fuchsin-Schwefliger-Säure zeigt sich recht intensiv.

n-Amyl-äthylenglykol (X).

Eine Hydratation läßt sich beim Amyl-äthylenoxyd erst erzielen, wenn man mit Wasser unter Druck auf Temperaturen über 100° erhitzt. Da das hierbei entstehende Glykol sehr beständig ist, so kann man die Zeitdauer und den Temperaturbereich ziemlich ausdehnen. So z. B. fanden wir eine quantitative Umwandlung des dünnflüssigen Oxyds in das dickflüssige, geruchlose, mit Wasser nicht mischbare, dagegen in Äther leicht lösliche Glykol, als wir unter Anwendung der 3-fachen Menge Wasser 5 Stdn. bei 180° blieben. Die neue Verbindung siedet unter 11 mm bei 128—130°, ist farblos und besitzt einen brennenden Geschmack.

0.1976 g Sbst.: 0.4614 g CO₂, 0.2202 g H₂O.

C₇H₁₆O₂. Ber. C 63.58, H 12.20. Gef. C 63.70, H 12.47.

2-Oxy-1-chlor- und -1-brom-*n*-heptan,

CH₃·[CH₂]₄·CH(OH)·CH₂·Cl und CH₃·[CH₂]₄·CH(OH)·CH₂·Br.

Wie bei anderen α-Oxyden, so findet auch beim Amyl-äthylenoxyd die Ringsprengung viel leichter durch Halogenwasserstoff als durch Wasser statt. Schon bei kurzem Schütteln mit verd. Salzsäure erhält man ein in weiten Grenzen (30 bis gegen 90° im Vakuum) siedendes, stark chlorhaltiges Produkt, und durch 1-stdg. Erwärmen am Rückfluß mit der 5-fachen

Menge rauchender Salzsäure wird die Bildung des Chlorhydrins quantitativ. Es siedet unter 10 mm völlig konstant bei 87—88°,

0.1571 g Sbst.: 0.1478 g AgCl.

$C_7H_{15}OCl$. Ber. Cl 23.54. Gef. Cl 23.27,

und stellt eine farblose, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit dar, und ganz ähnlich verhält sich das durch 1-stdg. Kochen mit 20-proz. Bromwasserstoffsäure entstehende Bromhydrin, das unter 12 mm konstant bei 102—103° siedet.

0.2646 g Sbst.: 0.4200 g CO_2 , 0.1904 g H_2O . — 0.1743 g Sbst.: 0.1637 g AgBr.

$C_7H_{15}OBr$. Ber. C 43.08, H 7.15, Br 40.97. Gef. C 43.30, H 8.05, Br 40.90.

Daß das Hydroxyl bei der Bildung der Halogenhydrine in der erwarteten Weise im wesentlichen am vorletzten Kohlenstoffatom sekundär gebunden zum Vorschein kommt, folgt aus dem unten beschriebenen Verhalten gegen Dimethylamin.

β -Oxyheptyl-dimethyl-amin, $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$.

Beim Erwärmen des Amyl-äthylenoxyds mit benzolischem Dimethylamin (2 Mol.) auf 100° erhält man eine Oxy-base, die nach gutem Trocknen unter 11 mm bei 83—85° siedet, also einen um mehr als 10° gegenüber dem α -Dimethylamino-heptylalkohol niedrigeren Siedepunkt besitzt.

0.1838 g Sbst.: 0.4593 g CO_2 , 0.2215 g H_2O .

$C_9H_{21}ON$. Ber. C 67.86, H 13.3. Gef. C 68.17, H 13.48.

Ihre Verschiedenheit von der letztgenannten Base folgt außer aus der Siedepunktdifferenz daraus, daß ihr Pikrat sich erst ölig abscheidet und langsam zu einer bei 63—65° schmelzenden Krystallmasse erstarrt⁷⁾, und daß das sich sehr leicht bildende Jodmethylat nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther (es ist in Alkohol leicht löslich) schon bei 106—108° schmilzt.

0.1684 g Sbst.: 0.1317 g AgJ.

$C_{10}H_{24}ONJ$. Ber. J 42.14. Gef. J 42.28.

Es muß, obwohl schon um 88° ein geringes Sintern eintritt, ebenso wie das Pikrat als frei von der isomeren Verbindung (Schmp. 122°) angesehen werden, denn beim Vermischen damit tritt eine ganz besonders bedeutende Schmelzpunktdepression ein: das Gemisch zerfließt schon bei Zimmertemperatur zu einem Öl.

Dasselbe, im wesentlichen einheitliche β -Oxyheptyl-dimethyl-amin konnten wir in quantitativer Ausbeute erhalten, als wir das Brom- oder Chlorhydrin des Amyl-äthylenoxyds mit 2 Mol. benzolischem Dimethylamin 2 Stdn. in der Wasserbadkanone erhitzten, woraus, wie vorhin bemerkt, sich die Konstitution der Halogenhydrine des Amyl-äthylenoxyds ergibt.

0.1230 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 761 mm).

$C_9H_{21}ON$. Ber. N 8.8. Gef. N 9.17.

Das Jodmethylat schmolz zwar (nach geringem vorhergehenden Sintern) bei 93°, zeigte aber im Gemisch mit dem Jodmethylat der aus dem Oxyd erhaltenen Base den Schmp. 98—100°, während es sich, genau wie das letztere, mit dem Jodmethylat der Ausgangs-Base zu einer öligen Masse verflüssigte.

α -A-Kopellidyl-heptylsäure-äthylester,

$CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH \cdot (CO_2 C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$.

Bei der Umsetzung des A-Kopellidins mit α -Brom-heptylsäureester, die sich langsam beim Erwärmen der Base (2 Mol.) mit dem Ester (1 Mol.) in unverdünntem Zustande auf dem Wasserbade vollzieht, setzt

⁷⁾ Mischprobe mit dem bei 98° schmelzenden Pikrat der isomeren Base 45—75°.

sich allmählich am Boden des Gefäßes ein schließlich fest werdendes Öl ab, dessen Menge sich nach 3 Stdn. scheinbar nicht mehr vermehrt. Im Gegensatz zur Einwirkung von Dimethylamin geht aber die Reaktion nicht einheitlich in der Richtung des Ersatzes von Brom durch den Kopellidyl-Rest, sondern es wird aus dem Brom-ester auch Bromwasserstoff herausgenommen. Bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse erhält man nämlich in recht beträchtlicher Menge ein säure-unlösliches Öl, das unter 10 mm unter Hinterlassung eines harzigen Rückstandes zwischen 80 und 110° destilliert, nur wenig Brom (ca. 7% gegenüber 29.66% des Brom-heptylsäure-esters) enthält, sich ungesättigt verhält und wohl im wesentlichen den α , β -Heptylensäure-äthylester darstellt. Dementsprechend erhält man beim Verarbeiten des säure-löslichen Teils ein Gemisch von A-Kopellidin und A-Kopellidyl-heptylsäure-ester, worin das erstere mehr als 1 Mol., das letztere weniger als 1 Mol. entspricht. Beide können glatt durch Vakuum-Destillation getrennt werden. Unter 10 mm destilliert das Kopellidin der Hauptsache nach um 60° über, dann folgt bis 150° eine geringe Zwischenfraktion und bei 160—169° geht der basische Ester unter Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes in einer Ausbeute von etwas über 60% der Theorie über. Beim nochmaligen Fraktionieren stellt sich der Siedepunkt recht scharf auf 160—163° ein. Der α -A-Kopellidyl-heptylsäure-ester stellt eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und der Dichte $d_4^{10} = 0.9274$ dar. Seine Derivate sind sämtlich ölig.

0.1006 g Sbst.: 0.2644 g CO₂, 0.1069 g H₂O.

C₁₇H₃₃O₂N. Ber. C 72.03, H 11.71. Gef. C 71.70, H 11.89.

α -B-Kopellidyl-heptylsäure-äthylester

entsteht bei Anwendung von B-Kopellidin unter gleichen Begleiterscheinungen und in derselben Ausbeute, zeigt denselben Siedepunkt, liefert genau in derselben Weise lauter ölige Derivate und unterscheidet sich vom A-Ester nur genau so durch eine etwas höhere Dichte ($d_4^{10} = 0.9326$), wie B-Kopellidin mit der Dichte 0.8450 das A-Kopellidin, dessen Dichte 0.8385 beträgt, übertrifft.

0.1035 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.1093 g H₂O.

C₁₇H₃₃O₂N. Ber. C 72.03, H 11.71. Gef. C 71.90, H 11.82.

α -A-Kopellidyl- und α -B-Kopellidyl-heptylalkohol.

Beide Ester liefern bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol die zugehörigen Alkamine mit einer noch besseren Ausbeute als der Dimethylamino-ester, denn sie beträgt 75—80%. Für die A-Verbindung, die ein dickes Öl darstellt, fanden wir Sdp.₁₁ 163—166°.

0.1016 g Sbst.: 0.2782 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₁₅H₃₁ON. Ber. C 74.61, H 12.95. Gef. C 74.70, H 13.21.

Ihre Salze, Chlorhydrat, Pikrat, Gold-Doppelsalz, Platinsalz, ferner das sich leicht bildende Jodmethylat, das Chlormethylat und dessen Platin-Doppelsalz konnten nur ölig erhalten werden.

Denselben Siedepunkt zeigte auch das B-Alkamin, dessen Derivate natürlich keine erfreulicheren Eigenschaften besitzen.

0.1256 g Sbst.: 0.3416 g CO₂, 0.1458 g H₂O.

C₁₅H₃₁ON. Ber. C 74.61, H 12.95. Gef. C 74.20, H 12.99.

Die Jodmethylate der beiden basischen Alkohole, die wir durch 3-stdg. Erwärmen mit Jodmethyl auf 100°, Herauslösen mit Alkohol, Aus-

fällen mit Äther und nochmaliges Umlösen in dicköliger Form gewinnen, verhalten sich beim Behandeln mit Silberoxyd und Spalten der zugehörigen Ammoniumbasen ganz gleich. Die quartären Hydroxyde bleiben nach dem Verdampfen des Wassers in sirupöser Form zurück und zersetzen sich beim Erhitzen, das man am besten im Vakuum vornimmt, unter sehr lästigem Schäumen, jedoch ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die säure-löslichen Teile des Destillats stellen in beiden Fällen Gemische dar, die sich leicht durch fraktionierte Destillation trennen lassen. Der größere Teil (entsprechend fast 60% des Ausgangsmaterials) siedet unter 12 mm bei 50—70° (Hauptmenge 60°), der kleinere (entsprechend nicht ganz 20% des Ausgangsmaterials) um 160°. Der höher siedende Teil erweist sich als durch Methylalkohol-Abspaltung gebildeter A- und B-Kopellidyl-heptylalkohol, der niedriger siedende als A- resp. B-N-Methyl-kopellidin. Beide Basen, die nebst einigen anderen Kopellidin-Derivaten demnächst genauer beschrieben werden sollen, zeigen beim Rektifizieren unter gewöhnlichem Druck denselben Sdp. 165—166°, denselben ganz an Kopellidin erinnernden Geruch und unterscheiden sich der Erwartung zufolge voneinander nur ein wenig in ihren Dichten. Der säure-unlösliche Teil der Spaltung wurde wie beim Arbeiten mit Dimethylamino-heptylalkohol isoliert. Die Ausbeute entspricht fast ganz der des N-Methyl-kopellidins, falls man durch Einschalten einer sehr gut gekühlten Vorlage beim Destillieren für eine gute Kondensation des leicht flüchtigen Amyl-äthylenoxyds sorgt. Wir identifizierten es bei mehreren Versuchen teils als solches, teils indem wir die Produkte der Spaltung der Einwirkung konz. Salzsäure unterwarfen und das α -Oxyheptylchlorid isolierten.

297. O. Hinsberg: Über Trimethylen-trisulfide.

(Eingegangen am 14. Juni 1923.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ haben Fromm und Schultis in Konsequenz einer kritischen Nacharbeit meiner Abhandlungen über Tri-thioformaldehyd²⁾ die Existenz des dort beschriebenen β -Trimethylen-trisulfids bestritten. Ich kann in der Hauptsache die Resultate der beiden Autoren nicht bestätigen, wie aus Folgendem hervorgeht.

α -Trimethylen-trisulfid (Schmp. 216°).

Nach der Angabe von Fromm und Schultis ist das Rohprodukt der Einwirkung von HCl und H₂S auf Formaldehyd, in der Folge kurz »Rohprodukt« genannt, obschon es denselben Schmp. 216° hat wie der reine umkrystallisierte Tri-thioformaldehyd, von diesem verschieden; denn das Rohprodukt geht beim Stehenlassen mit jodhaltiger konz. Jodwasserstoffsäure in den β -Tri-thioformaldehyd (Schmp. 247°) über, während, nach Versuchen der beiden Autoren, der reine Tri-thioformaldehyd von dem Reagens nicht umgelagert wird. Diese Angabe Fromms ist richtig. Nicht einverstanden bin ich mit seiner Annahme, das Rohprodukt bestehe aus einer Verbindung von der Formel C₆H₁₂S₇ oder aus einer noch höher molekularen Verbindung. Substanzen dieser Art müßten wohl andere Eigenschaften haben, wie sie das Rohprodukt aufweist.

¹⁾ B. 56, 937 [1923].

²⁾ J. pr. [2] 88, 53, 800; 89, 547; 85, 337.