

dampf ebenfalls direct gefällt; es krystallisirt in prächtigen, schwarzen Octaëdern, die in kaltem Wasser schwer mit rothbrauner Farbe löslich sind und sich gegen Ammoniak, heisses Wasser und concentrirte Schwefelsäure genau so gehalten, wie die übrigen Palladibromiddoppelsalze. Das mit wenig kaltem Wasser gewaschene Doppelsalz wurde lufttrocken analysirt.

0.1076 g Sbst.: 0.0180 g Pd. — 0.1481 g Sbst.: 0.0235 g Pd. — 0.1091 g Sbst.: 0.1833 g AgBr.

$K_2PdBr_6$ . Ber. Pd 15.96 Br 72.25.

Gef. » 16.76, 15.87, » 71.5.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen sind wir z. Zt. beschäftigt.

Erlangen, 25. Juni 1905.

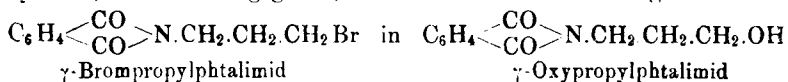
#### 423. S. Gabriel: Ueber einige Abkömmlinge des $\beta$ -Amino-äthyl- und $\gamma$ -Aminopropyl-Alkohols.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 22. Mai.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 23. Jun 1905.)

In einer jüngst erschienenen Arbeit über das Isocystin und Isocystein<sup>1)</sup> habe ich angegeben, dass man zur Ueberführung von



die alkoholische Lösung des Bromkörpers mit alkoholischem Kali nur aufzukochen, vom abgeschiedenen Bromnatrium abzufiltriren und das Filtrat nach dem Verjagen des Alkohols im Vacuum zu destilliren braucht.

Es wurde aber bereits darauf hingewiesen, dass die Bildung des Oxypropylderivates nicht auf directen Ersatz des Broms durch Hydroxyl zurückzuführen ist, dass vielmehr Zwischenproducte auftreten.

Mit dem Studium dieser Zwischenreactionen bei der Umsetzung des  $\gamma$ -Brompropylphtalimids befasst sich die vorliegende Untersuchung.

Im Anschluss daran wird das Verhalten des  $\beta$ -Bromäthylphtalimids unter ähnlichen Verhältnissen geschildert.

##### I. $\gamma$ -Brompropylphtalimid.

###### a) *Einwirkung des Alkalis in der Hitze.*

Wenn man die durch viertelstündiges Kochen von 50 g Bromverbindung in 250 ccm Alkohol mit der äquivalenten Menge alko-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 633 [1905].

holischen Kalis (z. B. 90 ccm 2.2 normal) erhaltene Lösung vom Bromkalium abfiltrirt, nicht völlig (s. Einleitung), sondern nur etwa zur Hälfte eindampft und über Nacht stehen lässt, so scheidet sich ein Krystallmehl aus. Letzteres wird abgesogen und mit Alkohol, in dem es nahezu unlöslich ist, abgewaschen; in der etwa  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge lauen Wassers gelöst, schießt die neue Substanz beim Erkalten in derben, kalkspathähnlichen Krystallen oder dicken, rhombischen Platten an, die sich leicht in Säuren und Alkalien resp. Ammoniak lösen und schnell erhitzt bei  $168-169^{\circ}$  — der Schmelzpunkt variirt etwas mit dem Tempo des Erhitzens — unter Schäumen schmelzen; nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze und zeigt nun den Schmelzpunkt des  $\gamma$ -Oxypropylphthalimids ( $75^{\circ}$ ).

Der Analyse zufolge:

0.1526 g Sbst.: 0.3055 g  $\text{CO}_2$ , 0.0859 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ . Ber. C 54.78, H 6.22,

Gef. » 54.61, » 6.26,

hat die neue Verbindung die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ , ist also um 2 Mol. Wasser reicher als Oxypropylphthalimid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ . Da sie nun beim Erhitzen in letzteres unter Wasserabgabe übergeht, lag es nahe, sie als saures phtalsäures Oxypropylamin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2\cdot\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OH} = \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ , aufzufassen. Allein dagegen sprachen folgende Beobachtungen: die wässrige Lösung der Substanz ist völlig neutral und giebt weder mit Salzsäure eine Fällung von Phtalsäure noch mit Silbernitrat eine Fällung von phtalsaurem Silber.

Andererseits vermag die Substanz Salze zu bilden, aus denen hervorgeht, dass in ihr eine krystallwasserhaltige Base,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , vorliegt. Uebergiesst man sie nämlich mit concentrirter Salzsäure, so geht sie momentan in Lösung; diese erstarrt gleich darauf zu einem Brei von Blättchen resp. derben, kurzen, zugespitzten Säulchen eines Chlorhydrats,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4\cdot\text{HCl}$ , das nach dem Absaugen auf Thon und Trocknen bei  $100^{\circ}$  gegen  $160^{\circ}$  zu sintern beginnt und bei  $163.5^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt.

Seine Analysen ergaben:

0.0982 g Sbst.: 0.0560 g AgCl. — 0.2884 g Sbst.: 0.1562 g AgCl. —  
0.1869 g Sbst.: 0.0931 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.3467 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4\cdot\text{HCl}$ . Ber. Cl 13.68, C 50.87, H 5.49.

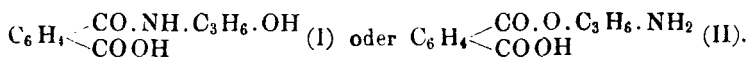
Gef. » 14.10, 13.39, » 50.62, » 5.54.

Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , fällt in flachen, zu Drusen vereinigten Nadeln aus, die langsam erhitzt bei  $204-205^{\circ}$ , schnell erhitzt etwa  $10^{\circ}$  höher unter Aufschäumen und Dunkelfärbung schmelzen:

0.2162 g Sbst.: 0.0488 g Pt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 22.79. Gef. Pt 22.57.

Für eine Verbindung,  $C_{11}H_{13}NO_4$ , die beim Erhitzen Oxypropyl-phtalimid liefert, kommen zwei<sup>1)</sup> Formeln in Betracht, nämlich



In beiden wird also eine Carboxylgruppe angenommen; sie liess sich thatsächlich durch Veresterung nachweisen, wie folgt:

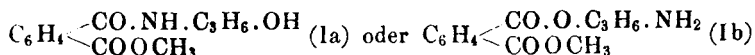
Man übergiesst 1 g  $C_{11}H_{13}NO_4 + 1$  aq mit 5 ccm Holzgeist, leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein und lässt die Lösung über Kalk im Vacuum partiell verdunsten: dabei verwandelt sie sich in einen Krystallbrei, den man auf Thon streicht und im Exsiccator trocknet. Die neue Substanz schmilzt bei 124–125° zu einer farblosen Flüssigkeit und gab bei der Analyse folgende Werthe:

0.1711 g Stbst.: 0.0958 g  $H_2O$ , 0.3276 g  $CO_2$ .

$C_{11}H_{12}NO_4CH_3.HCl$ . Ber. C 52.65, H 5.85.

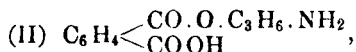
Gef. » 52.22, » 6.22.

Demnach liegt das Chlorhydrat einer Substanz vor, die entweder



zu formuliren ist. Aus ihm liess sich beim Uebergiessen mit starker Kalilauge eine ölige Base abscheiden, welche mit Aether, sowie Benzol extrahirt werden konnte und beim Verdunsten dieses Lösungsmittels als dickes Oel hinterblieb. Da nun letzteres mit stark alkalischer Reaction sich leicht in Wasser auflöst und Kohlensäure aus der Luft anzieht, kann nicht ein Säureamid der Formel Ia vorliegen; wohl aber ist das Verhalten zu verstehen unter Annahme der Formel Ib, der zufolge sie Aminopropyl-methyl-phtalat darstellt.

Diesem Ester entspricht die Estersäure,



welche man Aminopropylphtalestersäure nennen kann, und die also mit 1 Mol. Krystallwasser verbunden die eingangs erwähnte Substanz  $C_{11}H_{13}NO_4 + 1$  aq vom Schmp. 168–169° bildet; ihr Chlorhydrat vom Schmp. 163.5° entwickelt denn auch, wie es von einem Salz eines primären Amins zu erwarten war, beim Uebergiessen mit Natriumnitritlösung reichlich Stickstoff.

Dass die Estersäure in wässriger Lösung völlig neutral reagirt, ist darauf zurückzuführen, dass in ihr, ähnlich wie im Glykocoll und Homologen, Amidogruppe und Carboxyl sich intramolekular neutralisiren.

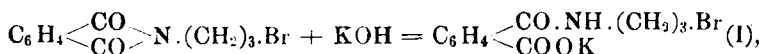
Aminoalkylester zweibasischer Säuren, wie das Aminopropyl-methyl-phtalat, sind noch unbekannt, wohl aber kennt man derartige

<sup>1)</sup> Früher haben S. Gabriel und W. Lauer (diese Berichte 23, 87 [1890] nur die Formel I in Betracht gezogen.

Derivate einbasischer Säuren, z. B. das Aminoäthylbenzoat<sup>1)</sup>,  $C_6H_5.CO.O.C_2H_4.NH_2$ , welches ebenfalls ein wasserlösliches, stark alkalisches Oel darstellt.

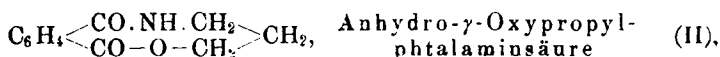
Die Entstehung der Aminopropylphtalestersäure aus  $\gamma$ -Brompropylphthalimid und Kali kann man folgendermaassen zum Ausdruck bringen:

Das Alkali wirkt nicht auf das Halogen ein, sondern lagert sich an, indem es durch Ringsprengung das Imid in ein aminsäures Salz verwandelt:

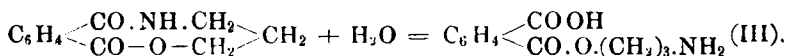


d. h. es entsteht das Kaliumsalz der  $\gamma$ -Brompropylphthalaminsäure.

Aus ihr geht alsdann unter Austritt der Elemente des Bromkaliums ein bicyclisches Gebilde,



hervor und letztere verwandelt sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers, wobei der Ring zwischen Carbonyl und Imid gesprengt wird, in die eingangs beschriebene Aminopropylphtalestersäure:



welche mit 1 Mol. Krystallwasser bei  $168-169^\circ$  schmilzt.

Dass die angenommenen Zwischenproducte thatsächlich existiren, und, wie angenommen, reagiren, geht aus folgenden Beobachtungen hervor:

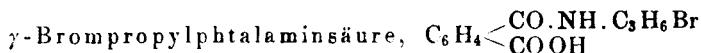
#### b) Einwirkung des Alkalies in der Kälte.

Wenn man  $\gamma$ -Brompropylphthalimid (3 g) in Alkohol (5 ccm) von  $0^\circ$  theilt und etwas weniger als die äquimolekulare Menge alkoholisches, 2-fach normales Kali (5 ccm) hinzutropfelt, so verschwindet nach einigen Stunden die alkalische Reaction und der Bromkörper löst sich grossentheils, ohne dass grössere Mengen von Bromkalium sich abscheiden. Wird die stets auf  $0^\circ$  erhaltene Flüssigkeit jetzt abgesogen und mit Aether (100 ccm) versetzt, so scheidet sich eine Emulsion ab, die beim Schütteln in ein zähes Harz (Kaliumsalz) übergeht, von dem man den Aether abgiesst. Es wird in ca. 60 ccm eiskaltem Wasser gelöst; diese Lösung giebt beim Zusatz von verdünnter Bromwasserstoffsäure eine Trübung, die sich sehr bald in ein Krystallpulver verwandelt, das nach dem Trocknen auf Thon und Umkrystallisiren aus Essigester in Nadeln vom Schmp.  $107-108^\circ$  anschiesst und eine bromirte Säure darstellt.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und Ph. Heymann, diese Berichte 23, 2498 [1890].

Requemer bereitet man sie folgendermaassen:

10 g Brompropylphthalimid werden mit 20 ccm kalter, 4-fach normaler, wässriger Kalilauge geschüttelt; nach etwa 15 Minuten ist eine klare Lösung entstanden, aus der mit verdünnter Mineralsäure sich eine weisse Emulsion abscheidet; diese verdichtet sich beim Schütteln zu einem Harz (ca. 9 g), das bald krystallinisch erstarrt, nach dem Trocknen auf Thon und Umkrystallisiren aus 45 ccm Essigester bei 107–108° schmilzt und durch die Analyse als



erkannt wurde.

0.1821 g Sbst.: 0.3017 g  $\text{CO}_2$ , 0.0761 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2302 g Sbst.: 0.1497 g AgBr<sup>1)</sup>.

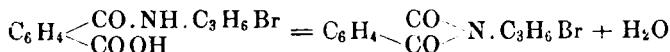
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Br}$ . Ber. C 46.15, H 4.20, Br 27.97.

Gef. » 45.19, » 4.64, » 27.68.

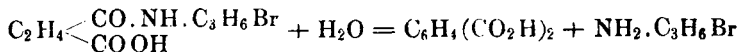
Die Substanz schiesst in flachen, rechtwinklig abgeschnittenen Nadeln an, löst sich leicht in Alkohol. Aceton und Holzgeist, sowie in alkalischen Flüssigkeiten, aus denen sie durch Säuren wieder abgeschieden wird, schwieriger in Aether und kaltem Essigester.

Die Säure erleidet unter dem Einflusse von heissem Wasser und Säuren folgende Veränderungen:

1. In concentrirter Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.49$ ) (2 ccm) löst sich die Säure (1 g) zunächst klar auf; doch scheidet die Lösung beim Erwärmen Oeltropfen ab, die beim Erkalten krystallisiren und, abfiltrirt, nach dem Auswaschen mit Ammoniak aus regenerirtem Brompropylphthalimid (Schmp. 72°) bestehen: es hat also nach der Gleichung



eine Wasserabspaltung stattgefunden; im sauren Filtrat findet sich Brompropylaminbromhydrat, im ammoniakalischen Phtalsäure, sodass gleichzeitig eine Hydrolyse:



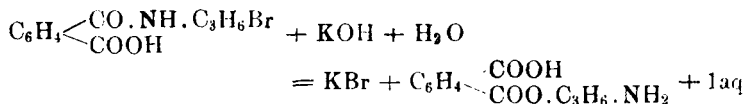
sich vollzogen hat.

2. Löst man 1 g Bromverbindung in einem heissen Gemisch von 10 ccm Wasser und 2 ccm Bromwasserstoffsäure und dampft

<sup>1)</sup> Zur Brombestimmung nach Carius musste die Substanz mit Salpetersäure und Silbernitrat bis auf 270° erhitzt werden; bei 200° wurde nicht alles Halogen an Silber gebunden. Das Gleiche gilt für die entsprechende Aethylverbindung (s. weiter unten).

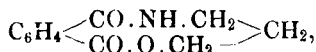
das Ganze auf dem Wasserbade ein, so wird sie völlig nach letzter Gleichung gespalten.

3. 1.2 g bromirter Säure geben mit 2 ccm 2fach *n*-alkoholischem Kali eine klare Lösung; diese scheidet nach kurzem Erwärmen Bromkalium ab; kocht man jetzt etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde weiter, filtrirt die Lösung und dampft sie auf die Hälfte ein, so liefert sie schon während des Kochens und noch reichlicher beim Erkalten Krystalle der weiter oben beschriebenen Aminopropylphtalestersäure vom Schmp.  $169^{\circ}$ , die also nach der Gleichung



entstanden sind.

4. Bei der unter 3. geschilderten Umsetzung tritt nun als Zwischenproduct die Anhydro- $\gamma$ -Oxypropylphthalaminsäure



also eine Iminobase auf. Diese selbst ist sehr leicht löslich, aber sehr bequem als schwer lösliches Nitrosamin abscheidbar, das in der folgenden Arbeit genauer beschrieben wird.

Die Iminobase bildet sich, wenn man die bromirte Säure mit 1 Mol. alkoholischem Kali nur bis zur Abscheidung von Bromkalium kurze Zeit auf etwa  $70^{\circ}$  erwärmt, oder wenn man die Säure in Wasser durch kurzes Erwärmen löst. Am bequemsten ist es, nicht erst die bromirte Säure zu isoliren, sondern wie folgt zu verfahren:

Man erwärmt 30 g Brompropylphthalimid und 60 ccm 4fach *n*-Kali unter Umschwenken etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade: die klare Lösung, welche nunmehr die Iminobase enthält, wird mit Eis gekühlt und mit der dem angewandten Kali äquivalenten Menge 10-proc. Salzsäure versetzt; alsdann trägt man etwa 11 g Kaliumnitrit allmählich unter Umschwenken ein, wobei sich die Nitrosoverbindung als bald erstarrende Emulsion abscheidet, die man nach etwa 1 Std. abfiltrirt und mit Wasser auswäscht (ca. 21 g).

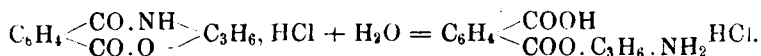
Um aus ihr das Chlorhydrat der Iminobase  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{.HCl}$  zu regeneriren, erwärmt man sie mit 100 ccm verdünnter Salzsäure einige Minuten auf dem Wasserbade, wobei Salpetrigsäure entweicht, und dampft die entstandene Lösung im Vacuum bei etwa  $60^{\circ}$  völlig ein; es hinterbleibt eine farblose Krystallkruste. Zur Reinigung löst man diese in 60 ccm siedendem Alkohol, aus dem nach Zumischen von Aether farblose, flache, schief abgesechnittene Nadeln anschießen; sie schmelzen bei  $137^{\circ}$ , lösen sich spielend leicht in Wasser,

ziemlich reichlich in Alkohol und gaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Werthe:

0.2930 g Sbst.: 0.1750 g AgCl.

$C_{11}H_{12}NO_3Cl$ . Ber. 14.70. Gef. 14.77 Cl.

Kocht man die wässrige Lösung des Salzes nur kurze Zeit auf, so krystallisirt beim Erkalten das unter Wasseraufnahme gebildete Chlorhydrat der Aminopropylphalestersäure vom Schmp.  $163^{\circ}$  (s. oben) aus:



Dagegen ist in kaltem Wasser das Chlorhydrat der Iminobase ohne Veränderung löslich; dies zeigt sich darin, dass diese Lösung mit Kaliumnitrit eine Fällung des Nitrosamins giebt, während die Lösung des Estersäurechlorhydrats mit dem gleichen Reagens unter Stickstoffentwicklung aufschäumt.

Merkwürdiger Weise ist die Iminobase bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Alkali auch in heisser wässriger Lösung beständig, was vielleicht damit zusammenhängt, dass die Base ein Kaliumsalz liefert; isoliren liess es sich zwar nicht, doch ist seine Existenz im Hinblick auf die Beobachtungen an der entsprechenden Iminobase der Aethylreihe (s. unter II) unzweifelhaft.

Aus der wässrigen Lösung der salzsauren Iminobase wurden ferner dargestellt:

1. Das Chloraurat,  $C_{11}H_{11}NO_3.HAuCl_4$ , welches in flachen, goldgelben Nadelchen ausfällt und bei  $198-199^{\circ}$  zu einer undurchsichtigen, Blasen werfenden Flüssigkeit schmilzt:

0.3959 g Sbst.: 0.1419 g Au.

$C_{11}H_{12}NO_3AuCl_4$ . Ber. 36.15. Gef. 36.08.

2. Das Chloroplatinat,  $(C_{11}H_{11}NO_3)_2H_2PtCl_6$ , flache, derbe, oft sechsseitige Platten, welche sich bei etwa  $193^{\circ}$  unter Dunkelfärbung zersetzen:

0.5153 g Sbst.: 0.1227 g Pt.

$C_{22}H_{24}N_2O_6PtCl_6$ . Ber. 23.76. Gef. 23.81.

3. Ein Pikrat, welches selbst aus verdünnten Lösungen in seidenglänzende Nadeln vom Schmp.  $182^{\circ}$  anschiesst.

Für die Gewinnung der freien Iminobase,  $C_{11}H_{11}NO_3$ , werden 3 g des Chlorhydrats (Schmp.  $137^{\circ}$ ) in 9 ccm absolutem kaltem Holzgeist gelöst und mit 13.8 ccm einer Lösung, welche durch Lösen von 2 g Natrium in 100 ccm Holzgeist erhalten ist, versetzt. Nachdem sich das Kochsalz abgeschieden hat, mischt man 40 ccm Aether hinzu, filtrirt das dadurch Abgeschiedene ab und kühlt das Filtrat mit Eis; dabei schiessen farblose, seidenglänzende, verfilzte Nadeln an, welche bei  $136^{\circ}$  schmelzen. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab nach Abzug geringer Menge Asche folgende Zahlen:

0.1730 g Subst.: 0.4050 g CO<sub>2</sub>, 0.0873 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 64.39, H 5.47.

Gef. » 63.84, » 5.61.

Die Substanz löst sich äusserst leicht in Wasser, nicht in Aether; an feuchter Luft zieht sie ganz allmählich Wasser an und zwar betrug die aufgenommene Wassermenge, nachdem in etwa einer Woche Gewichtsconstanz eingetreten, 3 Moleküle:

Angewandt: 0.3571 g Subst.: fixirten 0.0926 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Ber. 26.34. Gef. 25.93 H<sub>2</sub>O.

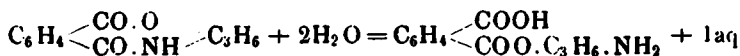
Man gewinnt das nämliche Hydrat der Iminobase, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> — 3aq, schneller und in schönen Krystallen, wenn die Base in 2.5 Theile Wasser von höchstens 45° schnell gelöst und dann die Lösung sofort in Eis gekühlt wird; dabei scheiden sich glasglänzende, kurze, beiderseits zweimal abgeschrägte Platten oder Säulen ab, welche bei 72–73° schmelzen, bei ca. 93° unter Blasenwerfen partiell erstarren und nun abermals gegen 145° unter Aufschäumen schmelzen. An der Luft getrocknet ergaben sie:

0.1894 g Subst.: 0.1100 g H<sub>2</sub>O, 0.3520 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Ber. C 50.97, H 6.56.

Gef. » 50.67, » 6.45.

Sobald man die Base oder ihr Hydrat nur kurze Zeit mit Wasser auf etwa 70° erwärmt hat, ist sie nach der Gleichung:



in die Estersäure vom Schmp. 168–169° übergegangen, welche in ganz anderen Formen (rhombischen Platten) anschiesst.

Das Hydrat darf für die Analyse nur an der Luft getrocknet werden, da es bereits im Exsiccator das Krystallwasser bald verliert, wobei die Krystalle trübe werden<sup>1)</sup>.

Noch einer Umwandlung der salzsauren Iminobase sei hier gedacht: der Destillation im Vacuum über freiem Feuer unterworfen, verflüchtigt sich das Salz fast ohne Rückstand; das Destillat, ein dickes farbloses Oel, erstarrt krystallinisch: zur Reinigung wurde es nach dem Zerreiben mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, dann auf Thon getrocknet und aus Petroläther umkrystallisirt: es schossen flache, schief abgeschnittene Prismen vom Schmp. 67–68° an, die sich als das noch unbekannte

γ-Chlorpropylphtalimid C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Cl,  
erwiesen.

Nach längerer Zeit wurden die wasserklaren Krystalle auch an der Luft undurchsichtig.

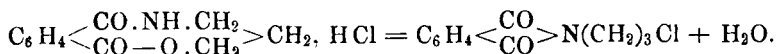


0.1943 g Sbst.: 0.0828 g H<sub>2</sub>O, 0.4231 g CO<sub>2</sub>. — 0.2151 g Sbst.: 1328 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>Cl. Ber. C 59.06, H 4.47, Cl 15.85.

Gef. » 59.37, » 4.74, » 15.27.

Demnach ist bei der Destillation des Chlorhydrats folgende Reaction eingetreten:

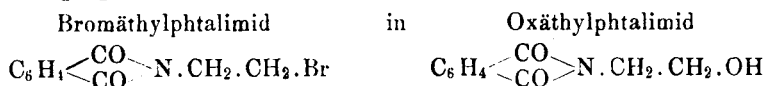


Dieselbe Umwandlung erleidet das Chlorhydrat partiell, wenn es etwa 2 Stunden lang nur auf 100° erhitzt wird; im Verlaufe dieser Zeit ist es, obgleich es bei der Schmelzpunktsnähme erst gegen 137° flüssig wird, in einen Syrup übergegangen, der beim Anrühren mit verdünntem Ammoniak Chlorpropylphtalimid zurücklässt.

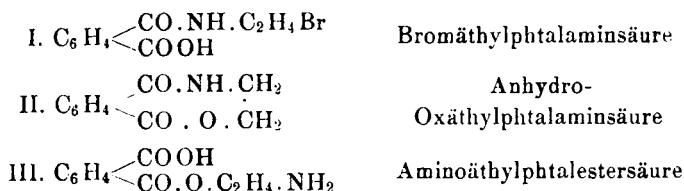
## II. $\beta$ -Bromäthylphtalimid.

### *Verhalten gegen Alkali.*

An Hand der Erfahrungen mit dem  $\gamma$ -Brompropylphtalimid, die eben geschildert worden sind, erscheint es selbstverständlich, dass der Uebergang von



durch Alkali nicht direkt oder wie früher<sup>1)</sup> angenommen worden ist, über die Oxäthylaminsäure  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO.NH.C}_2H_4.OH \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  erfolgt, sondern dass die Zwischenproducte:



auftreten, und dass diese ähnlichen Eigenschaften wie die entsprechenden Körper der Propylreihe zeigen werden.

In der That haben sich diese Verbindungen sämmtlich isoliren lassen; doch verdient bemerkt zu werden, dass die Iminobase II im Gegensatz zu den bereits beschriebenen im Wasser nahezu unlöslich ist, daher bald aufgefunden und Veranlassung geworden ist, nach der Iminobase der Propylreihe überhaupt zu fahnden.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 21. 571 [1888].

$\beta$ -Bromäthylphtalaminsäure,  
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ .

2.5 g Bromäthylphtalimid werden fein pulverisirt in 5 ccm absolutem Alkohol unter Eiskühlung mit 5 ccm 2 n-alkoholischem Kali allmählich versetzt. Nach kurzem Stehen ist das Ganze nahezu klar und neutral geworden. Man filtrirt und vermischt die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Aether, wobei eine Emulsion entsteht, die sehr bald fest wird, oder auch zunächst in ein dickes Oel übergeht, das dann krystallinisch erstarrt. Diese Abscheidung (Kaliumsalz) wird abfiltrirt, in kaltem Wasser gelöst und nun in Eis mit verdünnter Bromwasserstoffsäure versetzt: es fällt die neue krystallinische Säure aus (2 g), die nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen auf Thon und über Schwefelsäure aus etwa 12 ccm siedendem Essigester in derben gestreiften Nadelchen vom Schmp. 125.5° anschießt. Bei 60° getrocknet ergab die Substanz folgende Werthe:

0.1757 g Sbst.: 0.2855 g  $\text{CO}_2$ , 0.0593 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1934 g Sbst.: 0.1329 g Hg Br.

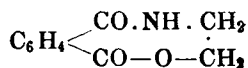
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}$ . Ber. C 44.12, H 3.68, Br 29.41.

Gef. » 44.32, » 3.75, » 29.33.

Durch schnelles Lösen in höchstens 60° warmem Wasser und schnell darauf folgendes Abkühlen der Lösung lässt sich die bromirte Säure partiell umkrystallisiren; doch geht dabei stets ein Theil in das Bromhydrat der cyclischen Iminobase über, die man in der wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkalinitrit als Nitrosamin (s. folgende Abhandlung) abscheiden resp. nachweisen kann.

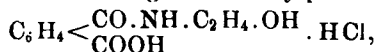
Um diese Iminobase d. i. das

Anhydro-Oxäthyl-  
phtalaminsäure



zu gewinnen, braucht man aber die bromhaltige Säure nicht erst zu isoliren, sondern kann entweder die Base oder ihr Chlorhydrat direct gewinnen; letzteres ist unter irrthümlicher Constitutionsformel schon seit langem beschrieben:

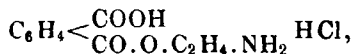
Im Jahre 1888 habe ich nämlich eine Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{Cl}$  dargestellt<sup>1)</sup>; sie entsteht, wenn man Bromäthylphtalimid in Kalilauge auf dem Wasserbade löst und dann Salzsäure hinzufügt; es schien eine Salzsäureverbindung der Oxäthylphtalaminsäure,



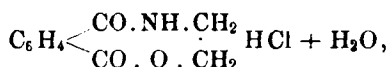
vorzuliegen, aber es war auffällig, dass eine derartige Aminsäure basische Eigenschaften besitzen, d. h. mit Chlorwasserstoff ein Salz bilden sollte.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 21, 572 [1888]. Der Schmelzpunkt des Salzes  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$  ist damals zu 85.5° angegeben worden. In grösserem Maassstabe dargestellt und sorgfältiger gereinigt, beginnt es bei 87° zu sintern und schmilzt bei 91—92° zu einer von Bläschen durchsetzten Flüssigkeit.

Im Hinblick auf die oben geschilderten Beobachtungen in der Propylreihe lag es nun nahe, dem in Rede stehenden Salz  $C_{10}H_{11}NO_4Cl$  die Constitution:



zu ertheilen, d. h. es als Chlorhydrat der Aminoäthylphtalestersäure aufzufassen. Die genauere Untersuchung zeigte jedoch, dass ein wasserhaltiges Salz der Iminobase,



vorliegt.

Zur Darstellung dieses Chlorhydrats (Schmp. 91–92°) empfiehlt es sich übrigens, die durch Erwärmen von 5 g Bromäthylphthalimid mit 3 g Kali und 10 ccm Wasser hergestellte Lösung nach dem Erkalten mit nur 10 ccm 25-procentiger Salzsäure zu versetzen, event. sofort zu filtriren und nun ohne<sup>1)</sup> weiteren Zusatz von Salzsäure in Eis stehen zu lassen, worauf das Chlorhydrat (2.5 g) ausfällt. Die Ausbeute wird noch etwas gesteigert, wenn man den Bromkörper nicht durch Erwärmen, sondern in der Kälte lediglich durch Schütteln auf der Maschine in Kalilauge gelöst hat, was sich in etwa 2½ Stunden erreichen lässt.

Wird nun das Chlorhydrat in kaltem Wasser mit der äquivalenten Menge Natrium-Hydrat oder -Acetat versetzt, so scheidet sich beim Reiben die freie Iminobase als ein Krystallpulver aus.

Zu ihrer Gewinnung bedarf es aber garnicht der Isolirung des Chlorhydrats: man hat nur nöthig, die aus 5 g Bromäthylphthalimid, 3 g Kali und 10 ccm Wasser bei 100° hergestellte Lösung (s. oben) nach dem Erkalten mit 3 ccm 50-procentiger Essigsäure zu versetzen; das alsdann beim Reiben und Abkühlen ausfallende sandige Krystallpulver besteht aus wasserklaren, ausserordentlich gut ausgebildeten, kurzen Säulen mit abgeschrägten Ecken resp. aus octaëderähnlichen Individuen (ca. 2.8 g), welche bei 139° schmelzen. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, lassen sich aus heissem Alkohol sowie Holzgeist umkrystallisiren und werden von Ammoniak, fixen Alkalien sowie von Säuren leicht gelöst.

Die Analyse der bei 50° getrockneten Substanz ergab Folgendes:

0.1717 g Sbst.: 0.3919 g  $CO_2$ , 0.0740 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_9NO_3$ . Ber. C 62.84, H 4.71.

Gef. » 62.26, » 4.79.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Chlorgold eine gelbe Emulsion, die bald zu goldgelben Blättchen erstarrt; diese erweichen bei ca. 155° und schmelzen bei etwa 169–171°.

<sup>1)</sup> Früher (l. c.) wurde noch Salzsäure zugesetzt.

Das Chloroplatinat,  $(C_{10}H_9NO_3)_2H_2PtCl_6$ , fällt in derben, orangegelben Säulen aus, die sich gegen  $187^0$  gelb und dann unter geringem Aufschäumen dunkel färben.

0.1812 g Sbst.: 0.0445 g Pt. — 0.4341 g Sbst.: 0.1061 g Pt.

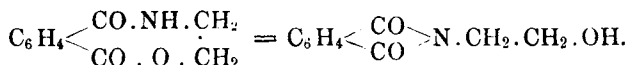
$C_{20}H_{20}N_2O_4PtCl_6$ . Ber. Pt 24.62. Gef. Pt 24.55, 24.40.

Aus der Analyse der Base und ihres Chlorhydrats geht somit hervor, dass sie nicht die nach der Formel des Chlorhydrats,  $C_{10}H_{12}NO_4Cl$ , zu erwartende Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}NO_4$  besitzt, sondern um 1  $H_2O$  ärmer ist; das Salz  $C_{10}H_{12}NO_4Cl$  (Schmp.  $91-92^0$ ) enthält also 1 Mol. Krystallwasser.

Die vorliegende Base,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO.NH.CH}_2 \\ \text{CO.O.CH}_2 \end{smallmatrix}$ , zeigt nun folgendes Verhalten:

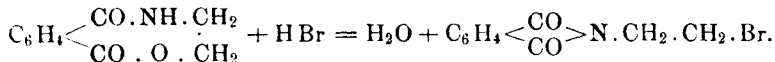
### 1. Gegen Hitze.

Unterwirft man die Base der Destillation im Vacuum, so lagert sie sich in Oxäthylphtalimid um:



### 2. Gegen Halogenwasserstoff.

Beim Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.49$ ) auf dem Wasserbade giebt die Base einen Rückstand, der nach dem Verreiben mit kaltem, ammoniakhaltigem Wasser sich als Bromäthylphtalimid erweist:



Analog wirkt starke Salzsäure unter Bildung von Chloräthylphtalimid<sup>1)</sup>.

### 3. Gegen Kalihydrat.

Wenn man die Base (1.5 g) in 2 ccm Wasser aufschlämmt und etwas Kalilauge zutröpfelt, so entsteht eine klare Lösung; fügt man nun noch etwa 20 ccm 33-procentige Lösung hinzu, so erstarrt das Ganze zu einem Brei seidenglänzender Nadeln, eines Kaliumsalzes. Zur Reinigung wird es über Glaswolle abgesogen, dann über Nacht auf Thon getrocknet (1.4 g), darauf in ca. 5 ccm lauwarmem Alkohol

<sup>1)</sup> Löst man die Base dagegen erst in kochendem Wasser (4 Th.) und kocht dann unter Zusatz von 4 Th. rauchender Salzsäure 1 Stunde lang, so erfolgt völlige Spaltung in Phtalsäure, die beim Erkalten ausfällt, und Oxäthylaminchlorhydrat. Die Erklärung für diesen Verlauf s. unter 5.

gelöst und die filtrirte, warme Lösung mit warmem Aether bis zur eben bleibenden Trübung versetzt; beim Erkalten fallen nun perlmutterglänzende, quadratische Schuppen aus, die man bei 100° trocknet. Sie besitzen die Formel  $C_{10}H_8NO_3K$  und voraussichtlich die Constitution:  $C_6H_4 \begin{cases} CO.NK.CH_2 \\ CO.O.CH_2 \end{cases}$ .

0.6108 g Sbst.: 0.1979 g KCl.

$C_{10}H_8NO_3K$ . Ber. KCl 17.07. Gef. KCl 17.00.

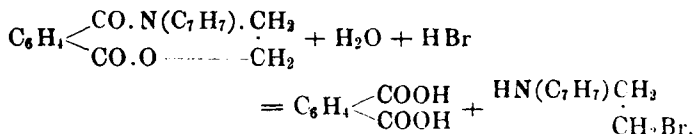
Die Lösung des äusserst leicht wasserlöslichen Salzes reagirt stark alkalisch und liefert mit verdünnter Essigsäure versetzt wieder die ursprüngliche Base  $C_{10}H_8NO_3$ .

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt, mit der äquimolekularen Menge Silbernitrat versetzt, keine bleibende Färbung; eine solche tritt erst ein, wenn man überschüssiges Silbernitrat hinzufügt und enthält alsdann Silbernitrat.

Zwecks Prüfung, ob sich aus dem Kaliumsalz, ähnlich wie aus dem Phtalimidkalium, durch Umsetzung mit Halogenalkyl Verbindungen ergeben, die nach dem Abspalten der Phtalsäure Amine (im vorliegenden Fall secundäre Amine) liefern würden, wurden 2 g Kaliumsalz mit 3 ccm Benzylchlorid im Rohr 3 Stunden lang bei 100° geschüttelt. Aus dem von Chlorkalium durchsetzten Reactionsproduct vertrieb man durch einen Dampfstrom den grössten Theil des überschüssigen Benzylchlorids, bis ein dickes Oel zurückblieb. Da es nicht zur Krystallisation zu bringen war, wurde es mit 6 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure 3 Stunden im Schüttelbade bei 100° im Rohr gespalten, der Rohrinhalt auf dem Wasserbade völlig eingedampft und der verbliebene Rückstand mit lauem Wasser verrührt, wobei unreine Phtalsäure ungelöst blieb; die filtrirte Lösung gab, bei 100° verdunstet, einen Syrup, der über Nacht erstarrte und, aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt und auf Thon gestrichen, ein blättriges Bromhydrat lieferte; dies schmilzt nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol + Aether bei 191°, löst sich mässig in kaltem Wasser und liefert mit Pikrinsäure ein bromhaltiges Pikrat vom Schmp. 147°. Wie die Schmelzpunkte dieser beiden Salze vermuthen liessen, liegen Salze des  $\beta$ -Bromäthylbenzylamins,  $C_7H_7.NH.C_2H_4Br$ , vor; diese Vermuthung fand ihre Bestätigung dadurch, dass die Salze, mit den entsprechenden, früher<sup>1)</sup> hergestellten Salzen vermischt, ihre Schmelzpunkte beibehielten.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und R. Stelzner, diese Berichte 29, 2383 [1896].

Hiernach hat also der erwartete Ersatz des Kaliums durch Benzyl stattgefunden, und das Benzylproduct ist durch Bromwasserstoff wie folgt gespalten worden:



#### 4. Gegen Salpetrigsäure.

s. folgende Abhandlung.

#### 5. Gegen heisses Wasser.

Die Base  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$  ist, wie bereits erwähnt, in kaltem Wasser wenig löslich. Erhitzt man sie jedoch mit Wasser zum Sieden, so löst sie sich bald, krystallisirt aber nicht mehr beim Erkalten aus; eine solche Lösung giebt beim völligen Eindampfen auf dem Wasserbade einen zähen Syrup, der, nach dem Erkalten mit Wasser verrieben, sich nur theilweise löst, während eine krystallinische Masse von Oxäthylphtalimid (Schm.  $122-124^\circ$ ) hinterbleibt. Unter diesen Umständen hat sich also eine Umwandlung ähnlich der bei der Destillation (s. oben) beobachteten vollzogen<sup>1)</sup>.

Ein anderes Product wird erhalten, wenn die Einwirkung des heissen Wassers nur kurze Zeit andauert:

Löst man nämlich 1 g der Base  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$  schnell in 5 ccm Wasser unter Kochen auf und dampft die Lösung auf dem Wasserbade unter Rühren schnell auf etwa die Hälfte ein, so fällt beim Erkalten ein zartes Krystallpulver aus, das aus flachen, zugespitzten Nadelchen besteht und im Gegensatz zum Ausgangsproduct leicht in Wasser löslich ist; es vermehrt sich daher beträchtlich, wenn man es sammt der Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure weiter eindunstet; alsdann rührt man die Masse mit Alkohol an, wäscht sie damit aus, wonach sie, über Schwefelsäure getrocknet, den Schmp.  $149-150^\circ$  (unter starkem Schäumen) zeigt.

Der Analyse zufolge ist sie nach der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$  zusammengesetzt, also um 1  $\text{H}_2\text{O}$  reicher als das Ausgangsmaterial.

0.1526 g Sbst.: 0.3195 g  $\text{CO}_2$ , 0.0722 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ . Ber. C 57.41, H 5.26.

Gef. » 57.15, » 5.26.

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali bleibt die Iminobase dagegen in wässriger Lösung selbst nach längerem Erhitzen auf  $100^\circ$  noch unverändert; diese Beständigkeit ist offenbar auf Bildung des Kaliumsalzes zurückzuführen.

Zur Darstellung ihres Chlorhydrats,  $C_{10}H_{11}NO_4 \cdot HCl$ , braucht man die obige Base nicht erst, wie oben, aus ihrer Lösung zu isoliren: man versetzt vielmehr die durch Aufkochen von 1 g  $C_{10}H_9NO_3$  mit 5 ccm Wasser hergestellte Lösung nach Abkühlung in Eis mit 5 ccm rauchender Salzsäure, worauf sich ein Brei flacher Nadelchen abscheidet.

Die Analyse des über Kalk und Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab: 0.2952 g Sbst.: 0.1696 g  $AgCl$ .

$C_{10}H_{11}NO_4 \cdot HCl$ . Ber.  $Cl$  14.45. Gef.  $Cl$  14.21.

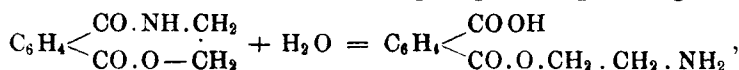
Das Salz löst sich leicht in Wasser und schmilzt bei  $189^\circ$  unter Schäumen.

Das zugehörige Chloroplatinat,  $(C_{10}H_{11}NO_4)_2H_2PtCl_6$ , fällt in hellorange gelben, kugligen Nadelgruppen aus, die bei ca.  $217^\circ$  dunkel werden und sich gegen  $220^\circ$  unter Gasentwicklung zersetzen. Bei  $100^\circ$  getrocknet, ergaben:

0.3143 g Sbst.: 0.0736 g  $Pt$ . — 0.3005 g Sbst.: 0.0709 g  $Pt$ .

$C_{20}H_{24}N_2O_8PtCl_6$ . Ber.  $Pt$  23.55. Gef.  $Pt$  23.42. 23.59.

Die neue Base vom Schmp.  $149-150^\circ$  ist demnach durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus der Base  $C_{10}H_9NO_3$  hervorgegangen, und zwar hat sich die Anlagerung wie folgt vollzogen:



d. h. es liegt Aminoäthylphthalestersäure vor, die in Constitution und Verhalten der eingangs beschriebenen Propylverbindung entspricht. Es lassen sich nämlich ebenso, wie es bei Letzterer geschehen ist, auch bei dem Aethylderivat Amino- und Carboxyl-Gruppe nachweisen:

Die Aminogruppe verräth sich dadurch, dass das Chlorhydrat vom Schmp.  $189^\circ$  beim Zusammenbringen mit Natriumnitritlösung sofort Gas entwickelt (0.4085 g Salz gaben 13, ber. 11.4 ccm  $N$  bei  $0^\circ$  und 760 mm).

Zum Nachweis der Carboxylgruppe wurden 1.2 g Base vom Schmp.  $149-150^\circ$  in 12 ccm Holzgeist aufgeschlämmt und mit Salzsäuregas gesättigt, die entstandene Lösung im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure gestellt und, wenn etwa bereits nach kurzer Zeit Krystalle (Chlorhydrat der Estersäure) ausfielen, filtrirt und das Filtrat im Vacuum über Kalk etc. völlig verdunstet gelassen. Die hinterbliebene, aus wohl ausgebildeten Platten bestehende Kruste wurde auf Thon abgesogen, mit wenigen Tropfen Alkohol angerieben, wieder abgesogen (0.9 g), nun in wenig lauem Alkohol gelöst und mit Aether bis zur Trübung versetzt, wonach grosse, sechsseitige Platten vom Schmp.  $130-131^\circ$  anschossen. Sie sind salzsaures

Aminoäthyl-methyl-phthalat,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{CO.O.C}_2\text{H}_4 \end{array} \cdot NH_2 \cdot HCl$ .

0.1767 g Sbst.: 0.3273 g  $CO_2$ , 0.0862 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}NO_4Cl$ . Ber.  $C$  50.87,  $H$  5.39.

Gef. » 50.52, » 5.42.

Beim Uebergiessen des Salzes mit 33 pCt. Kalilauge heben sich Tropfen an die Oberfläche; diese kann man ausäthern; es bleibt nach dem Verjagen des Aethers ein dickes Oel zurück, das sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction löst, also das freie Amin darstellt.

Zum Schluss seien die wichtigsten Verbindungen nebst ihren Schmelzpunkten übersichtlich zusammengestellt:

I. Propylreihe:		II. Aethylreihe:	
+ Alkali ↓	(1) $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ (72—73°)		$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ (83°)
	(2) $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Br} \end{smallmatrix}$ (107—108°)		$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{Br} \end{smallmatrix}$ (125.5°)
+ Wasser ↓	(3) $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$ (136°)		$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ (139°)
+ Wasser ↓	Chlorhydrat: (137°)	Chlorhydrat: + 1 H <sub>2</sub> O (91—92°)	
	(4) $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ (168—169°)		$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ (149—150°)
	Chlorhydrat: (163.5°)	Chlorhydrat: (189°)	
Hitze ↓	(5) $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (75°)		$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (126—127°)

In dieser Tabelle sind drei isomere Paare, nämlich I 3 und I 5, II 3 und II 5, sowie die Chlorhydrate vom Schmp. 91—92° und 189°.

Hrn. Dr. Oskar Isay, der mich auch diesmal mit ausserordentlichem Eifer und Geschick unterstützt hat, bin ich zu bestem Dank verpflichtet.