

vom Schmelzpunkt 169° gewonnen, welche ein Platinsalz von der Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2(HCl)_3PtCl_4$ gab.

0,2373 g des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,0780 g Platin.

Berechnet

Gefunden

Pt 32.99

32.98 pCt.

Die aus dem Platinsalz wieder abgeschiedene Base schmolz bei 171°, sodass zweifellos das von Skraup beschriebene Pseudophenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$ vorlag.

Die Einwirkung des Acroleins auf das Amidoazobenzol war demnach folgendermaßen verlaufen:



Auch mit dem Azobenzol haben wir den analogen Versuch angestellt und die Bildung von Chinolin mit Sicherheit nachgewiesen. Claus und Stegelitz¹⁾ hatten schon früher die Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Azobenzol studirt und auch Chinolin erhalten; da sie indessen kein chemisch reines Azobenzol in Anwendung gebracht hatten, so blieb die Frage, ob sich hieraus Chinolin bildet oder nicht, auch nach der Ansicht dieser Autoren unentschieden.

Bemerkt sei noch, dass die Ausbeute an Chinolinbasen in allen Fällen klein war; den übrigen Producten der Umsetzung haben wir keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt.

425. Otto Seitz: Zur Kenntniß halogenhaltiger Amine der Fettreihe.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXXXIII.]

(Eingegangen am 12. August.)

Nachdem bromirte Amine in der Aethyl- und Propylreihe vor nicht langer Zeit von Prof. Gabriel²⁾ dargestellt und näher untersucht worden sind, habe ich es zunächst unternommen, die entsprechenden Chlorverbindungen zu bereiten.

Gestützt auf die Erfahrung, dass bei Einwirkung von Reagentien Brom sich bedeutend leichter austauschen lässt als Chlor, wurden zu den Versuchen Chlorobromide angewandt, um nach der Gabriel'schen Methode zur Darstellung primärer Amine mittelst Phthalimidkalium das Brom als Bromkalium abzuspalten, in der Hoffnung, dass Chlor dem Moleküle nicht entzogen werden würde.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2380.

²⁾ Diese Berichte XXI, 566, 1029, 2669.

I. Einwirkung des Phtalimidkaliums auf Trimethylenchlorobromid.

3 g Phtalimidkalium werden mit 12 g Trimethylenchlorobromid am Rückflusskühler im Oelbad 4 Stunden lang auf 155—165° erhitzt. Der grosse Ueberschuss an Chlorobromid ist angezeigt, um die Bildung von Diphtalylverbindungen zu vermeiden. Das homogene, hellbraune Reactionsgemenge befreit man mit Wasserdampf vom überschüssigen Trimethylenchlorobromid.

Der Kolbenrückstand erstarrt beim Erkalten und wird einigermal mit Wasser ausgewaschen zur Entfernung der Alkalosalze.

Da die Masse schon auf dem Wasserbade schmilzt, so ist die Diphtalylverbindung: $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$, deren Schmelzpunkt bei 198° liegt, ausgeschlossen. Der Körper löst sich leicht beim Erwärmen in Alkohol, Methylalkohol und Ligroin, und ergibt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein hellbraunes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 68°.

Die Analysen lieferten jedoch nicht die erwarteten Zahlen für γ -Chlorpropylphtalimid, sondern Werthe, welche zwischen den für genannten Körper und für γ -Brompropylphtalimid berechneten lagen:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2NCl$	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2NBr$
C	59.19	I. 57.43 II. 57.95 III. 57.56 IV. 56.94	49.25 pCt.
H	4.48	3.93 4.78 4.72 4.59	3.73 »

Eine Halogenbestimmung ergab denn auch, dass die Verbindung gleichzeitig Chlor und Brom enthielt.

II. Aethylchlorobromid und Phtalimidkalium.

Die Einwirkung von Aethylchlorobromid¹⁾ auf Phtalimidkalium erfolgt, wie ein Vorversuch zeigte, erst bei höherer Temperatur im geschlossenen Gefässe.

Versuch. 5 g Phtalimidkalium werden mit 25 g Aethylchlorobromid im Einschlussrohr 5 Stunden auf 190—200° erhitzt. Das Product ist eine braune, krystallinische Masse, welche, wie bei dem früheren Versuche, vom unveränderten Aethylchlorobromid durch Wasserdampf befreit und dann mit Wasser einigermal ausgewaschen wird. Es lässt sich aus Alkohol leicht umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt des zur Analyse gereinigten Theiles war 81—83°. Auch hier erwies sich das Product wiederum als ein Gemenge und zwar von Brom- und Chloräthylphtalimid:

¹⁾ James, Journ. für prakt. Chem. 134, 1882.

Berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₂ NCl	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₂ N Br	
C	I. 54.12	II. 54.05	47.24 pCt.
H	3.81	3.85	3.15 » ,

obgleich im Gegensatz zu den älteren Versuchen¹⁾ ein grosser Ueberschuss von Chlorobromid angewandt worden war.

Da somit die Chlorobromide die erwartete Reaction nicht glatt gegeben haben, so wurde der Versuch mit dem leicht zugänglichen Aethylenchlorid angestellt, welches begreiflicherweise nur eine Halogenverbindung liefern kann.

III. Aethylenchlorid und Phtalimidkalium.

15 g Phtalimidkalium werden mit der fünffachen Menge Aethylenchlorid im Einschlussrohr 3 Stunden einer Temperatur von 180—190° ausgesetzt. Die Reactionsmasse ist eine dunkelbraune, von nadelförmigen Krystallen durchsetzte Flüssigkeit.

Nach der Entfernung des Aethylenchlorids und Chlorkaliums wird der Körper aus Methylalkohol unter Zugabe von Thierkohle und dann aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, wodurch man farblose Nadeln vom Schmp. 79—81° erhält.

Die Analyse führte zu den erwarteten Werthen für Chloräthyl-phtalimid:



Berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₂ NCl	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 57.27	57.07	—	— pCt.
H 3.81	4.21	—	— »
N 6.68	—	6.60	— »
Cl 16.94	—	—	16.62 »

Spaltung des Chloräthylphtalimids.

6.5 g Chloräthylphtalimid werden mit 26 ccm reiner concentrirter Salzsäure 4 Stunden auf 180° erhitzt. Die Phtalsäure hat sich alsdann beim Erkalten in langen, prismatischen Nadeln ausgeschieden.

Der Rohrinhalt wird mit der doppelten Menge kalten Wassers versetzt und die Phtalsäure abfiltrirt. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade ein, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten wird der Rückstand fest, zieht aber mit grosser Begierde aus der Luft Wasser an. Man versetzt ihn nochmals mit etwas Wasser, filtrirt, um die letzten Spuren Phtalsäure zu entfernen, und gewinnt durch Eindampfen des Filtrates salzaures Chloräthylamin. Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr leicht, nur in

¹⁾ Diese Berichte XXI, 574.

Amylalkohol etwas schwerer löslich. Aus letzterem wird es umkristallisiert und bei 60° getrocknet.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 119—123°.

Der Körper ist ausserordentlich hygroskopisch und zerfliesst an der Luft. Er gibt ein Golddoppelsalz, welches sich leicht löst in Alkohol und Wasser. Das Platinat ist ebenfalls in Wasser löslich, fällt aber aus Alkohol als gelbes, kristallinisches Salz aus.

Das Chlorhydrat gab bei der Analyse:

	Berechnet für C ₂ H ₇ NCl ₂	Gefunden	
		I.	II.
Cl	61.217	61.39	— pCt.
N	12.08	—	11.97 »

Es liegt also *salzaures Chloräthylamin*, CH₂Cl·CH₂·NH₂·HCl, vor.

Das Pikrat und Chloroplatinat dieser Base, welche bereits früher und zwar durch Spaltung des Oxäthylphthalimids mit Salzsäure bereitet wurden, sind vor einiger Zeit¹⁾ beschrieben worden.

IV. *β-Brompropylphthalimid und dessen Derivate.*

Im Anschluss an die Untersuchungen von Gabriel und Lauer²⁾ über *γ-Brompropylphthalimid* habe ich die *β*-Verbindung und einige ihrer Abkömmlinge darzustellen gesucht.

1. Darstellung des *β-Brompropylphthalimids*.

Um zur *β*-Verbindung zu gelangen, schien es am einfachsten, die dem Propylphthalimid entsprechende ungesättigte Verbindung, das Allylphthalimid, darzustellen und daran Bromwasserstoff anzulagern, in der Voraussetzung, dass das Brom, wie schon oft beobachtet, an das weniger hydrogenierte Kohlenstoffatom treten würde. Die Ausführung war folgende:

1.5 g Allylphthalimid, welches man sich aus Phthalimidkalium und Allylbromid nach Neumann³⁾ oder bequemer, aber kostspieliger, aus Phthalsäure und Allylamin nach Wallach und Kamenski⁴⁾ bereitet hatte, wurde fein gepulvert, in einer Stöpselflasche mit 6 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am folgenden Tage war die anfänglich klare Lösung zu einem Krystallbrei gestanden.

Der Krystallbrei wird auf Thon gestrichen und getrocknet. Nach dem Umkristallisiren aus wenig Methylalkohol bildet er eine filzartige, seidenglänzende Masse, deren Schmelzpunkt bei 105° liegt.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXI, 573.

²⁾ Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 87.

³⁾ Diese Berichte XIII, 999.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 171.

Die Analysen zeigen, dass ein Brompropylphthalimid vorliegt, und zwar muss es β -Brompropylphthalimid sein, da es verschieden ist von der γ -Verbindung (Schmp. 72—73°); seine Bildung ist also nach folgender Gleichung verlaufen:



	Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ O ₂ NBr	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	49.25	49.65	—	— pCt.
H	3.73	3.91	—	— »
N	5.22	—	5.45	— »
Br	29.85	—	—	29.44 »

2. Einwirkung des Rhodankaliums.

2 g β -Brompropylphthalimid wurden in wenig heissem Alkohol gelöst und mit 0.9 g (etwas mehr als der theoretischen Menge) ebenfalls in Alkohol gelöstem Rhodankalium im Einschlussrohr versetzt und successive in verschiedenen Versuchen auf 100, 140 und 160° 4 Stunden lang erhitzt. Es fand in jedem Falle Abscheidung von Bromkalium statt, aber das mit Wasser fällbare Reactionsproduct erwies sich stets halogenhaltig. Erst bei einer Temperatur von etwa 170° war die Umsetzung vollständig. Die unangenehm riechende, rothe Flüssigkeit wird durch Filtriren von Bromkalium getrennt und, nachdem sie zur Syrupconsistenz eingedampft ist, mit etwas Wasser gewaschen, sodann im Scheidetrichter mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten desselben bleibt eine weisse Krystallmasse zurück. Dieselbe ist löslich in kaltem Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin.

Am bequemsten wird sie aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 89—93°. Sie erwies sich als das β -Rhodan-propylphthalimid, C₈H₄O₂ : N · CH₂CH(SCN)CH₃.

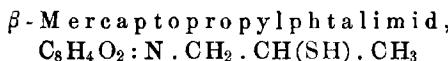
	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	Gefunden		
		I.	II.	pCt.
C	58.54	58.25	—	—
H	4.07	4.37	—	»
N	13.009	—	12.86	»

3. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat.

10 g β -Brompropylphthalimid wurden in heissem Alkohol gelöst, mit 15 ccm einer 2.9 fach normalen alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung (theoretisch 12.92 ccm) versetzt und in einer Druckflasche 1 Stunde lang in kochendem Wasser belassen, mit der Vorsicht, dass man nach 10 Minuten den Flascheninhalt tüchtig durchschüttelte. Nach 1 Stunde wird der Flascheninhalt in viel Wasser gegossen. Es entsteht zunächst eine milchige Emulsion, aus welcher sich nach einigen Stunden eine zähe, graue Masse abscheidet.

Dieselbe wird nun in etwa der zehnfachen Menge Alkohol gelöst. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheiden sich weisse Flocken aus, welche abfiltrirt werden. Die Hauptmenge ist in Lösung geblieben. Letztere wird zum Sieden erhitzt und mit einer heissen alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid so lange versetzt, bis keine weisse Fällung des Quecksilbermercaptides mehr entsteht.

Das Quecksilbermercaptid wird noch heiss abfiltrirt, ausgewaschen und mit heissem Alkohol aufgeschlemmt. In die noch warme Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoff ein, filtrirt von Schwefelquecksilber ab und wäscht mit heissem Alkohol nach. Aus dem genügend eingegtem Filtrat scheiden sich beim Erkalten warzenförmige Krystalle von



aus; es zeigt den Schmp. 88°.

	Berechnet	Gefunden		
für C ₁₁ H ₁₁ NS O ₂	I.	II.	III.	pCt.
C 59.73	60.00	—	—	»
H 4.97	5.23	—	—	»
N 6.34	—	6.19	—	»
S 14.48	—	—	15.09	»

Oxydation des β -Mercaptopropylphthalimids. 1 g des β -Mercaptopropylphthalimids wird in 10 ccm Alkohol gelöst und zur erkalteten Lösung allmählich ein Molekül Jod (0.6 g) hinzugefügt. Das Jod löst sich unter Entfärbung auf, und bald nachher scheidet sich ein dichter Krystallbrei aus, welcher abfiltrirt und mit kaltem Alkohol von überschüssigem Jod befreit wird.

Es bleibt in weissen, nadelförmigen Krystallen β -Diphthalimido-propyldisulfid | vom Schmelzpunkt C₈H₄O₂ : N . CH₂ . CHS . CH₃.

159—161° zurück:

Ber. für C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	Gefunden
C 60.00	60.17 — pCt.
H 4.54	4.84 — »
N 6.36	— 6.63 »

4. Einwirkung von Anilin auf β -Brompropylphthalimid.

Die von Goldenring¹⁾ durchgeführte Einwirkung von Anilin auf γ -Brompropylphthalimid ergab als Hauptproduct γ -Anilidopropylphthalimid und in geringer Menge eine Diphtalylverbindung. — Die β -Bromverbindung hat ein wesentlich verschiedenes Verhalten dem

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1168.

Anilin gegenüber. Es entsteht nämlich in grosser Menge Phtalanil, während das erwartete β -Anilidopropylphthalimid nur Nebenproduct zu sein scheint.

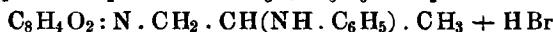
Mithin wird durch das Anilin der Rest des β -Brompropylamins verdrängt. Eine ähnliche Beobachtung machte z. B. Piutti¹⁾, welcher aus Anilin und Phtalamidobenzoësäure viel Phtalanil und Amidobenzoësäure erhielt.

Anfänglich wurde die Bildung des Phtalanils im vorliegenden Falle einem unreinen Ausgangsmaterial zugeschrieben, welches möglicherweise unverändert gebliebenes Allylphthalimid enthalten und mithin mit Anilin in Phtalanil und Allylamin umsetzen könnte.

Zur Prüfung wurde eigens eine Halogenbestimmung des Ausgangsmateriales unternommen. Es ergab sich jedoch der richtige Werth für β -Brompropylphthalimid:

Berechnet	Gefunden
Br 29.85	29.45 pCt.

somit war die Beimengung halogenfreier Substanz ausgeschlossen. — Die Reaction verläuft also in zwei Richtungen:



und



Das Schicksal des in der zweiten Gleichung aufgeführten β -Brompropylamins konnte angesichts der geringen Menge nicht ermittelt werden.

Da die Reaction bei 150° im Oelbade nur sehr unvollständig stattfindet, so erhitzt man 8 g β -Brompropylphthalimid mit 9 g Anilin direct auf dem Sandbade etwa 20 Minuten lang. Es geht zunächst Alles in Lösung; nach dem Erkalten erstarrt die Masse. Es wird Wasserdampf eingeleitet, um überschüssiges Anilin abzublasen. Den zurückgebliebenen Kuchen kocht man mit verdünnter Salzsäure und filtrirt. Auf dem Filter bleibt eine hellbraune Masse, welche aus Eisessig in glänzenden Blättchen anschiesst. Sie schmilzt bei 203 bis 204° und ist Phtalanil.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 75.34	74.25	74.08	— pCt.
H 4.03	4.26	4.28	— »
N 6.27	—	—	6.37 »

Das salzaure Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt, wobei sich ein gelbes Harz ausscheidet, welches sich sofort zu einem festen

¹⁾ Piutti, diese Berichte XVI, 1319.

Klumpen zusammenballt. Es lässt sich nicht direct krystallisiren; man reinigt es, indem man es mit heißer Salzsäure verreibt, absaugt, in heißem Wasser löst und mit Ammoniak wieder ausfällt.

Das so erhaltene Harz ist nun bedeutend reiner und kann aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln erhalten werden, welche bei 93° schmelzen. Die Analyse stimmt annähernd auf die Formel des β -Anilidopropylphthalimides, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5 \cdot NH) \cdot CH_3$.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 72.85	71.58	70.84	—	pCt.
H 5.71	5.87	5.94	—	»
N 10.00	—	—	10.02	10.06 »

Die Spaltung des β -Anilidopropylphthalimides wurde durch Erhitzen mit etwa 5 Theilen concentrirter Salzsäure bei 190° bewirkt. Es resultirte neben Phtalsäure ein dunkles, nicht krystallisirendes Chlorhydrat, aus welchem mit Kali eine zwischen 250 — 260° siedende starke Base isolirt wurde. Sie ist zweifellos β -Phenylpropylendiamin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$; doch reichte zur genauen Charakterisirung ihre Menge nicht aus.

426. Julius Lohmann: Ueber das γ -Phenoxypropylamin.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCXXXIV.]

(Eingegangen am 13. August.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von Ch. Schmidt¹⁾ und von R. Schreiber²⁾ über Phenoxyäthylamin, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Gabriel ein Homologes dieser Base, das γ -Phenoxypropylamin und einige seiner Derivate dargestellt. An diese Versuche knüpfen sich einige Beobachtungen über das Verhalten des γ -Brompropylphenyläthers, welche weiter unten mitgetheilt werden.

I. γ -Phenoxypropylamin,

1. Darstellung des Brompropylphenyläthers.

Gestützt auf die Beobachtungen von Schreiber bei der Bereitung des Bromäthylkresoläthers richtete ich mein Bestreben zunächst dahin, bei der Darstellung des Brompropylphenyläthers eine Bildung von Trimethylenglycoldiphenyläther möglichst zu vermeiden.

¹⁾ Schmidt, diese Berichte XXII, 3256.

²⁾ Schreiber, diese Berichte XXIV, 189.