

wobei sich ein dunkelroth gefärbtes Oel abschied, das sich leicht mit Aether ausschütteln liess. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde das Oel, welches voraussichtlich aus *N*- γ -Brompropylpyrrolidin, $C_4H_8N \cdot (CH_2)_3Br$, bestand, auf dem Wasserbade in einem Kölbchen erhitzt. Nach kurzer Zeit zeigte sich, wie erwartet, eine allmählich durch die ganze Masse verlaufende Reaction, bei der das anfänglich dickflüssige Oel zu einer schwach gelb gefärbten, amorphen und äusserst harten Masse erstarrte. Dieselbe war aber im Gegensatz zu dem von S. Gabriel und R. Stelzner aufgefundenen Trimethylenpiperyliumbromid nur wenig löslich in Wasser, löste sich dagegen leicht in Alkohol, Chloroform, sehr schwer in Aether und Benzol. Es wurde auf verschiedene Weise versucht, die Verbindung in krystallinischem Zustande abzuscheiden, was aber ebenso wenig wie die Bildung eines zur Analyse brauchbaren Salzes gelang. Auch durch Versetzen der wässrigen Lösung mit Kalilauge konnte kein Oel abgeschieden werden. Es ist daher anzunehmen, dass die Umlagerungsreaction des Brompropylpyrrolidins nicht wie bei der entsprechenden Piperidinverbindung vor sich gegangen ist, sondern zu complicirten Producten geführt hat.

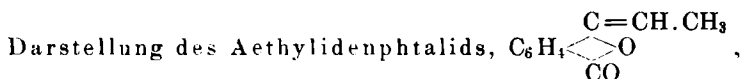
138. Jacob Gottlieb: Zur Kenntniss der beiden Isomeren: Propiophenon-*o*-carbonsäure und Methylbenzylketon-*o*-carbonsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. März.)

1. Propiophenon-*o*-carbonsäure, $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Die Gewinnung dieser, aus Phtalylpropionsäure oder Aethylidenphtalid erhältlichen Säure ist wesentlich bequemer geworden, seit G. Daube im hiesigen Laboratorium ein Verfahren ausgearbeitet hat, welches in guter Ausbeute Aethylidenphtalid liefert. Unter geringer Abänderung der von ihm innegehaltenen Mengenverhältnisse bewirkte ich die



schliesslich wie folgt: 33 g gepulvertes, völlig trocknes Natriumpropionat wird mit einem Gemisch von je 50 g Phtalsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid im Kolben am Rückflusskühler im Oelbade auf $160-170^\circ$ bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, d. h. $1\frac{1}{2} - 2$ Stunden lang, erhitzt. Das Reactionsproduct, ein rothes dickes

Öl, erwärmt man mit 300 ccm Wasser einige Zeit auf dem Wasserbade, um die Säureanhydride in die Säuren überzuführen. Nach dem Abkühlen wird Ammoniak im Ueberschuss zugegeben. Dabei gehen die Säuren in Lösung, während das gebildete Aethylidenphtalid in gelblich-rothen, krystallinischen Klumpen zurückbleibt. Die Ausbeute betrug 88 pCt. der angewandten Menge Propionsäureanhydrid. Da das rohe Aethylidenphtalid bei längerem Aufbewahren verharzt, so wurde es bald mit der äquivalenten Menge Natronlauge bis zur Lösung gekocht, die entstandene Propiophenoncarbonsäure aus der Lösung mit Salzsäure gefällt und aus Benzol umkrystallisirt.

Verhalten der Propiophenoncarbonsäure.

1. Gegen Phenylhydrazin. 1 g Säure wird mit 3 g Base etwa 2 Stunden auf 240° erhitzt und das Reactionsproduct, um das überschüssige Phenylhydrazin zu lösen, mit verdünnter Essigsäure behandelt, wobei ein Öl hinterbleibt, das bald erstarrt. Nach dem Abfiltriren wird es aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem dunkelgelbe abgestumpfte Säulen anschieszen, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig löslich sind und bei 102° schmelzen; sie bestehen aus



I. 0.244 g Sbst.: 0.6864 g CO₂, 0.126 g H₂O.

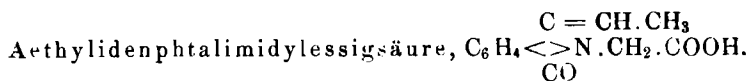
II. 0.2354 g Sbst.: 23.8 mm N (28°, 760 mm).

C₁₆H₁₄N₂O. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 76.72, » 5.74, » 11.09.

2. Gegen Glykokoll. Man erhitzt 1 Th. Propiophenoncarbonsäure und 0.5 Th. Glykokoll, gut vermischt und fein gepulvert, eine halbe Stunde lang auf 165—175°. Es bildet sich eine trübe Flüssigkeit, die bald zu schäumen anfängt unter Entwicklung von Wasserdämpfen. Die Schmelze schieszt aus 50-proc. Alkohol oder Eisessig in flachen, schief abgeschnittenen Säulen an, die bei 205—207° schmelzen und in Alkohol, Eisessig löslich, in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform unlöslich sind.

Im Hinblick auf die Analysen und die bei der Acetophenoncarbonsäure¹⁾ gemachten Beobachtungen ist der neue Körper



I. 0.2102 g Sbst.: 0.5102 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

II. 0.4498 g Sbst.: 25.6 ccm N (23°, 763 mm).

C₁₂H₁₁NO₃. Ber. C 66.35, H 5.07, N 6.45.

Gef. » 66.22, » 5.24, » 6.44.

¹⁾ S. Gabriel u. G. Giebe, diese Berichte 29, 2518.

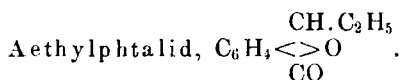
Diese Säure ist löslich in Natronlauge und in Ammoniak und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. Zur Feststellung der Basicität wurde sie über das Ammoniumsalz in das Silbersalz, einen weissen, krystallinischen, dichten Niederschlag, verwandelt, den man bei 100° trocknete. 0.3586 g Substanz gaben 0.1188 g Silber.

$C_{12}H_{10}NO_3 Ag$. Ber. Ag 33.33.

$C_{12}H_{10}NO_3 Ag_2$. » » 50.23.

Gef. » 33.13.

3. Gegen Natriumamalgam. Eine durch Auflösung von 45 g Aethylidenphtalid in Natronlauge (s. oben) hergestellte Lösung von Propiophenoncarbonsäure wird mit ungefähr 800—900 ccm Wasser verdünnt und mit dem Doppelten der berechneten Menge 5-procentiges Natriumamalgam nach und nach versetzt. Man lässt die Flüssigkeit noch über Nacht mit dem Amalgam in Berührung, worauf sie vom Quecksilber abgegossen, angesäuert, und das dadurch abgeschiedene braune Oel mit Aether extrahirt wird. Nach dem Abdampfen des Aethers erhält man ein bei 291° unter 760 mm übergehendes, schwer bewegliches, gelbliches Oel von schwachem Geruch; es erstarrt beim Abkühlen zu einer harten, gelblichen, krystallinischen Masse, die bei ungefähr + 12° schmilzt, und besteht aus



0.2416 g Subst.: 0.6536 g CO_2 , 0.1406 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.

Gef. » 73.80, » 6.45.

Die Ausbeute beträgt 68 pCt. des angewandten Propionsäureanhydrids, oder 54 pCt. des Theorie.

Zur Untersuchung der diesem Lacton entsprechenden Oxyssäure, $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).C_2H_5$, deren Natriumsalz bei dessen Darstellung intermediär entsteht, wurde das Lacton mit Barytwasser bis zur vollständigen Lösung gekocht, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die Lösung eingedampft, wobei das Baryumsalz als syrupartige Masse hinterblieb. Sie wurde in heissem Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt; beim Erkalten schied sich das Silbersalz krystallinisch aus, welches indess nicht rein zu gewinnen war; es zerfällt nämlich beim Kochen der wässrigen Lösung in das Lacton und Silberoxyd, ähnlich wie dies bei dem Silbersalz der Hydroacetophenoncarbonsäure¹⁾ der Fall ist.

Ein Versuch, das Aethylphtalid durch 6-stündiges Erhitzen mit Cyankalium auf 210° in ähnlicher Weise umzusetzen, wie man vom Phtalid zur Benzyleyanid-o-carbonsäure gelangt, blieb erfolglos.

¹⁾ Diese Berichte 10, 2206.

Zur Nitrirung werden 2 g Aethylphtalid in 8 ccm rauchender Salpetersäure gelöst, mit 8 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, das Gemisch nach einstündigem Stehen 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann in kaltes Wasser gegossen, wobei das ausgeschiedene Oel bald krystallinisch erstarrt. Der Nitrokörper krystallisirt aus Alkohol in langen gelblichen Prismen, sintert bei 61° und schmilzt bei $63-64^{\circ}$ unter schwachem Schäumen; er ist in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, leicht in Ligroin löslich und stellt ein Aethylnitrophtalid dar:

- I. 0.1684 g Sbst.: 0.3592 g CO_2 , 0.0704 g H_2O .
 II. 0.2082 g Sbst.: 12 ccm N (13° , 760 mm).
 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 57.97, H 4.35, N 6.76.
 Gef. » 58.17, » 4.63, » 6.81.

Da der Körper analog dem Methyl-*m*-nitrophtalid¹⁾ entstanden ist, dürfte auch er die Nitrogruppe in *m*-Stellung zum Carboxyl enthalten.

Reduction des Aethylphtalids.

o-Propylbenzoesäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Diese Säure, die bisher nur durch Reduction von Phtalylpropionsäure mit Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 200° erhalten worden ist, habe ich im offenen Gefäss aus Aethylphtalid dargestellt, indem ich 5 g des letzteren mit 50 g rothem Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoff (Sdp. 127°) am Rückflusskühler 96 Stunden lang kochte²⁾.

An der Oberfläche der Flüssigkeit hatte sich im Verlauf dieser Zeit ein braunes dickes Oel abgesondert, während beim Beginn des Kochens das Aethylphtalid gelöst worden war. Das Oel erstarrte auf Wasserzusatz zu einer harten krystallinischen Kruste von Propylbenzoesäure; diese wurde zur Reinigung in Ammoniak gelöst, vom rothen Phosphor abfiltrirt und mit Salzsäure abgeschieden. Die Ausbeute an Säure betrug im Durchschnitt 83 pCt. des angewandten Phtalids oder 82 pCt. der Theorie und liess sich durch eine weitere Verlängerung der Reduction nicht vergrössern.

Die Propylbenzoesäure destillirt unzersetzt bei 272° und 739 mm Druck und erstarrt in der Vorlage zu farblosen blättrigen Krystallen, die bei 58° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind.

Das Silbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{AgO}_2$, ist ein weisser dichter Niederschlag.

0.2176 g Sbst. gaben beim Verglühen 0.0874 Ag.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2$. Ber. Ag 39.85. Gef. Ag 40.16.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2534.

²⁾ Vgl. Giebe's analoge Darstellung der Methylverbindung, diese Berichte 29, 2533.

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Cu + 4H_2O$, fällt als hellblaugrüner Niederschlag aus, ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen Säulen.

0.2238 g lufttrocknes Salz gab bei 120° 0.0354 g Wasser und verglüht 0.0374 g CuO.

$C_{20}H_{22}O_4Cu + 4H_2O$. Ber. H_2O 15.62, Cu 13.66.

Gef. » 15.81, » 13.31.

o-Propylbenzoylchlorid, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$, wie üblich hergestellt, geht bei 235° als hellgelbliche Flüssigkeit über, ist leicht beweglich, raucht an der Luft und riecht wie Benzoylchlorid.

0.2506 g Sbst.: 0.2026 g AgCl.

$C_{10}H_{11}OCl$. Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.92.

o-Propylbenzanilid, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in grossen prismatischen Tafeln, die bei $108-109^\circ$ unter vorherigem Zusammensintern schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol löslich sind.

0.1348 g Sbst.: 7 ccm N (15° , 763 mm).

$C_{16}H_{17}NO$. Ber. N 5.86. Gef. N 6.10.

o-Propylbenzureid, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ entsteht, wenn 0.5 Theile gepulverter Harnstoff und 1 Theil (1 Mol.Gew.) *o*-Propylbenzoylchlorid eine $\frac{1}{2}$ Stunde auf $150-160^\circ$ erhitzt werden. Die Masse wird zerrieben, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und aus 50-proc. Alkohol in sternähnlichen Krystallen vom Schmp. $171-172^\circ$ erhalten, die in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform schwer, in Wasser nicht löslich sind.

I. 0.1382 g Sbst.: 0.3242 g CO_2 , 0.0846 g H_2O .

II. 0.1174 g Sbst.: 13.6 ccm N (12° , 744 mm).

$C_{11}H_{11}N_2O_2$. Ber. C 64.08, H 6.80, N 13.60.

Gef. » 63.96, » 6.79, » 13.55.

o-Propylbenzamid, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$.

1 Th. Propylbenzoylchlorid wird in 10 Vol.-Th. Benzol gelöst, die Lösung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen, worauf die hinterbleibende, heisse, wässrige Lösung beim Erkalten das Amid in langen Nadeln ausscheidet; Schmelzpunkt $127-128^\circ$; löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Die Ausbeute beträgt 73 pCt. des Propylbenzoylchlorids, d. h. 83 pCt. der Theorie. Aus dem Säurechlorid und Ammoniumcarbonat wurden nur 40 pCt. der Theorie an Amid erhalten.

0.2008 g Sbst.: 15.9 cmm N (22° , 758 mm.)

$C_{10}H_{13}ON$. Ber. N 8.59. Gef. 8.94.

o-Propylanilin, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Zu einer Natriumhypobromitlösung, die aus 13-procentiger Natronlauge und Brom bereitet und unter 8° abgekühlt ist, giebt man

die berechnete Menge Amid, das in einer Reibschale mit einigen ccm verdünnter Natronlauge fein verrieben ist, sehr langsam unter gutem Rühren hinzu und filtrirt dann vom Ungelösten ab. Sobald das Filtrat Zimmertemperatur angenommen hat, trübt es sich; man erwärmt es nun auf dem Wasserbade einige Zeit nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Das gebildete Amin hebt sich als dunkles Oel an die Oberfläche, wird mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem Destillat durch Eindampfen mit Salzsäure erhalten. Das freie *o*-Propylanilin ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, anilinähnlichem Geruche, die sich an der Luft färbt und bei 222–224° siedet.

0.2746 g Sbst.: 0.8026 g CO₂, 0.2412 g H₂O.

C₉H₁₃N. Ber. C 80.00. H 9.63.

Gef. » 79.72, » 9.76.

Die Benzoylverbindung der Base, C₃H₇.C₆H₄.NH.COC₆H₅, krystallisirt aus 50-proc. Alkohol in langen Nadeln, die bei 118–119° schmelzen.

0.1756 g Sbst.: 8.8 ccm N (14°, 760 mm.)

C₁₆H₁₇ON. Ber. N 5.86. Gef. 5.89.

o-Propylbenzoësäureäthylester, C₃H₇.C₆H₄.CO₂C₂H₅, wird durch 4-stündiges Kochen von 1 Th. Säure, 2 Th. Alkohol und 0.2 Th. concentrirter Schwefelsäure, nach Verjagung des überschüssigen Alkohols und Bindung der unveränderten Säure mit Sodalösung erhalten. Er siedet bei 244–247° und 785 mm, riecht schwach aromatisch und hat $d_{15}^{15} = 1.003$. Ausbeute 63 pCt. der Theorie.

0.2012 g Sbst.: 0.5540 g CO₂, 0.1588 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 75.00, H 8.33.

Gef. » 75.09, » 8.74.

o-Propylbenzonitril, C₃H₇.C₆H₄.CN.

1 Mol.-Gew. Rhodanblei wird mit 2 Mol.-Gew. Säure im Oelbade 1/2 Std. auf 200° erhitzt und über freiem Feuer destillirt. Das Destillat wird erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Aether extrahirt, welcher das Nitril aufnimmt. Sdp. 227–229° bei 758 mm Druck. Ausbeute 54 pCt. der Säure.

0.2190 g Sbst.: 18.4 ccm N (24°, 758 mm).

C₁₀H₁₁N. Ber. N 9.66. Gef. N 9.40.

o-Propylthiobenzamid, C₃H₇.C₆H₄.CS.NH₂,

aus dem *o*-Propylbenzonitril mit alkoholischem Schwefelammonium bei 100° bereitet, krystallisirt aus wässriger Lösung in weissen, langen Nadeln vom Schmp. 53–54° und ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform.

0.0970 g Sbst.: 0.1260 g BaSO₄ (nach Carius).

C₁₀H₁₃SN. Ber. S 17.87. Gef. S 17.84.

Nitro-*o*-propylbenzoësäure, $C_3H_7 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$.

Beim Nitriren der Propylbenzoësäure (5 g) mit je 20 ccm concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wurde ein Gemisch von Nitrosäuren (Schmp. 85–95°) erhalten. Als diese über das Ammonium- in das Blei-Salz übergeführt waren, ergab der am schwersten lösliche Antheil desselben nach dem Umkrystallisiren aus 50 proc. Alkohol etc. eine Nitrosäure vom Schmp. 116–118° (ca. 30 pCt. der angewandten Säure).

0.1982 g Sbst.: 0.4166 g CO_2 , 0.0990 g H_2O .

0.3600 g Sbst.: 21.4 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{10}H_{11}NO_4$. Ber. C 57.42, H 5.26, N 6.69.

Gef. » 57.32, » 5.55, » 6.81.

Da sie sich durch Holzgeist und Salzsäure reichlich (ca. 85 pCt.) verestern lässt, ist von den 4 möglichen Constitutionsformeln sicherlich eine, nämlich $C_3H_7 : CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 3$, der V. Meyer'schen Esterregel zufolge ausgeschlossen.

Die Amido-*o*-propylbenzoësäure, $C_3H_7 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H$, welche aus der Nitrosäure vom Schmp. 116–118° hervorgeht, krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 157–158°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

0.2180 g Sbst.: 0.5368 g CO_2 , 0.1464 g H_2O .

0.1314 g Sbst.: 9.2 ccm N (16°, 749 mm).

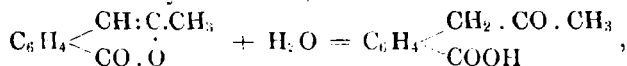
$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. C 67.04, H 7.26, N 7.82.

Gef. » 67.15, » 7.47, » 8.04.

II. Methylbenzylketon-*o*-carbonsäure,



Man durfte erwarten, dass die genannte Säure durch Einwirkung des Alkalis auf Methylisocumarin,



hervorgehen, also in dem bei 118° schmelzenden Producte vorliegen würde, welches S. Gabriel und A. Neumann¹⁾ dargestellt, aber nicht analysirt haben. Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel die Untersuchung dieser Substanz wieder aufgenommen und dabei zunächst die Herstellung von

Methylisocumarin aus *o*-Diacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid, welche bisher mit 75-procentiger, salzsäuregesättigter Essigsäure bei 180° vorgenommen worden war und sehr schlechte Ausbeuten geliefert hatte, wie folgt modificirt.

20 g *o*-Diacetylverbindung werden mit 100 ccm wässriger Phosphorsäure (85 proc., Sdp. ca. 170°) vermischt und in einem Kolben mit Luftkühlrohr eine Stunde gelinde gekocht. Die Diacetylverbindung

¹⁾ Diese Berichte 25, 3565.

geht in Lösung und die Flüssigkeit fängt heftig zu schäumen an. (Entwicklung von Kohlensäure und Essigsäure.) Das Reactionsproduct wird in kaltes Wasser gegossen; das dabei ausgeschiedene Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, die man auswäscht, trocknet und zur Reinigung destillirt; bei 293—295° und 775 mm Druck geht 3-Methylisocumarin als hellgelbe Flüssigkeit über, die zu einer nahezu farblosen, krystallinischen Masse vom Schmp. 78° erstarrt. Ausbeute 59 pCt. der ψ -Diacetylverbindung, d. h. 85 pCt. der Theorie.

Methylbenzylketon-*o*-carbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Methylisocumarin wird mit Kalilauge bis zur Lösung gekocht. Nach Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten die genannte Säure in breiten langen Nadeln aus. Schmp. 118—119°. Lösungsmittel: heisses Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Holzgeist und Chloroform. Die zur Analyse bei 100° getrocknete Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0.1816 g Subst.: 0.4488 g CO_2 , 0.0920 g H_2O .
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 67.42, H 5.62.
 Gef. » 67.40, » 5.62.

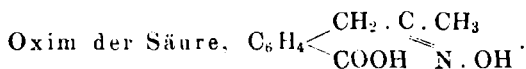
Sie geht durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das Methylisocumarin zurück.

Das Silbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$, fällt beim Erkalten in feinen glänzenden Nadelchen aus.

0.1940 g Subst.: 0.0738 g Ag.
 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 37.89. Gef. Ag 38.04.

Das Kupfersalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Cu}$, scheidet sich in glänzenden, dunkelgrünen, wasserfreien Nadelchen aus, die in heissem Wasser löslich sind.

0.2410 g Subst.: 0.0466 g CuO .
 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cu}$. Ber. Cu 15.11. Gef. Cu 15.43.



Zu 1 Mol.-Gew. Methylisocumarin, das in Kalilauge gelöst und mit soviel Salzsäure versetzt ist, dass die Lösung nahezu neutral reagirt, wird ein Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin zugegeben und 1½ Stunden lang im Wasserbade am Lufterkühler erhitzt. Als dann wird solange verdünnte Salzsäure tropfenweise zugefügt, als eine Fällung noch stattfindet. Die erhaltene Verbindung wird aus 50-proc. Alkohol umkrystallisirt. Glänzende, schwach röthliche Blättchen. Schmp. 162° unter Schäumen. In Alkohol, Aether, Chloroform ziemlich, in Benzol sehr schwer löslich.

0.1718 g Sbst.: 0.3924 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

0.1612 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 769 mm.)

C₁₀H₁₁NO₂. Ber. C 62.18, H 5.69, N 7.25.

Gef. » 62.28, » 5.76, » 7.06.

Die Verbindung ist in Ammoniak löslich, fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus und löst sich in deren Ueberschuss wieder auf.

Anhydroderivat des Oxims, C₁₀H₉NO₂.

Das Oxim wird in einem Reagenzglas zum Schmelzen erhitzt. Es fängt zu schäumen an, am oberen Theile des Gefäßes werden Wassertropfen bemerkbar. Nach Verlauf von 20 Minuten hört das Schäumen auf, die dunkle Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer dunkelrothen krystallinischen Masse, die man pulvert und aus Aceton umkrystallisirt. Es resultiren Nadeln, die bei 171—173° unter Bräunen und Sintern schmelzen. Lösungsmittel: Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

0.1326 g Sbst.: 0.3354 g CO₂, 0.0634 g H₂O.

C₁₀H₉NO₂. Ber. C 68.57, H 5.14.

Gef. » 68.98, » 5.30.

Anhydroderivat des Methylbenzylketon-*o*-carbonsäure-

phenylhydrazons, C₆H₅ < $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \\ \text{CO} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Man erhitzt 1 g Lacton mit 3 g Phenylhydrazin solange, bis nicht mehr Wasser entweicht. Das Reactionsproduct wird mit Alkohol versetzt; beim Erkalten fällt das genannte Anhydroproduct in quadratischen Prismen aus, die bei 198—199° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig nicht ganz leicht löslich sind. Derselbe Körper lässt sich auch gewinnen, wenn man die Ketonsäure mit einigen Tropfen Essigsäure und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhitzt.

0.1252 g Sbst.: 0.3518 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

0.1574 g Sbst.: 15.3 ccm N (17°, 765 mm.)

C₁₆H₁₄N₂O. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 76.59, » 5.94, » 11.35.

Methylbenzylketon-*o*-carbonsäure und Glykokoll

vereinigen sich unter Entwicklung von Wasser, wenn man sie zu gleichen Molekülen eine ¼ Stunde lang auf 160° erhitzt. Die beim Erkalten erstarrte grüne Masse wird mit Wasser ausgekocht und der ungelöste Theil aus Eisessig umkrystallisirt. Krystallform: Prismen mit abgestumpften Pyramiden. Schmp. 220° unter Schäumen und Sintern. Die erhaltene Verbindung ist eine Säure und stellt offenbar

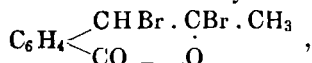
ein Methylisocarbostyrylderivat, C₆H₅ < $\begin{array}{l} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ dar.

0.1152 g Sbst.: 0.2782 g CO₂, 0.0562 g H₂O.

C₁₂H₁₁NO₃. Ber. C 66.35, H 5.07.

Gef. » 65.89, » 5.41.

Das Dibromid des Methylisocumarins,



wird in chloroformischer Lösung aus den Componenten erhalten und bleibt nach Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum-Exsiccator, als gelbliche krystallinische Masse zurück, die aus trockenem Ligoïn in langen prismatischen Säulen vom Schmp. 64–66° (unter Schäumen) anschiesst. Lösungsmittel: Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligoïn. Beim längerem Stehen an der Luft zersetzt es sich.

0.2066 g Sbst.: 0.2850 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

0.1576 g Sbst.: 0.1888 g AgBr.

C₁₀H₈Br₂O₂. Ber. C 37.50, H 2.50, Br 50.00.

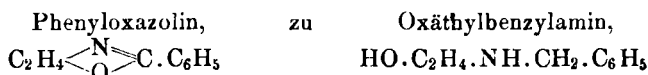
Gef. » 37.60, » 2.56, » 50.95.

139. August Uedinck: Ueber einige Derivate des β -Brompropylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. März.)

Im Anschluss an die Abhandlung von S. Gabriel und R. Stelzner¹⁾, welche das aus β -Bromäthylamin erhältliche



reducirt und letztere Base eingehend untersucht haben, habe ich die entsprechenden Umsetzungen, vom β -Brompropylamin ausgehend, durchgeführt.

Die zu meinen Versuchen erforderliche Brombase ist nach dem unten beschriebenen bequemerem Verfahren hergestellt worden.

Im Besitz grösserer Mengen derselben, habe ich ferner aus ihr einige neue Oxazoline und deren Umwandlungsproducte dargestellt.

I. Darstellung des β -Brompropylaminbromhydrats.

Wie bereits früher²⁾ kurz mitgetheilt, kann man dies Salz direct aus dem Allylsenfö, also unter Umgehung des kostspieligen Allylamins, bereiten.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2381.

²⁾ Diese Berichte 30, 1125.