

Ihre erwärmte alkalische Lösung gibt beim Ansäuern wieder ein Gemisch der beiden Säuren.

Reduktion des Chlor-valerolactons zu γ -Valerolacton.

20 g Lacton wurden mit 60 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.7) und 6 g rotem Phosphor 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann filtrierte man von unverändertem Phosphor ab, dampfte im Vakuum ein und nahm den Rückstand in Äther auf. Man fügte Kaliumcarbonat zur Bindung der Säure und des Wassers zu und schüttelte die abgegossene, braun gefärbte Lösung mit Quecksilber, bis sie farblos geworden war. Nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destillierte man das Valerolacton, das unter 13 mm Druck als schwere, farblose Flüssigkeit konstant bei 83—84° überging. Die Ausbeute war 8 g oder mehr als 50% der Theorie.

Im Falle das Lacton gefärbt übergeht, empfiehlt es sich, durch Behandlung mit Alkali vorhandenes Jodvalerolacton zu zerstören, anzusäuern und wie oben die Isolierung vorzunehmen.

192. S. Gabriel:

Neue Darstellungsweisen aliphatischer Aminoketone.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. März 1909; vorgetr. in der Sitzung vom 8. März 1909.)

Das leicht zugängliche Phthalylglycylchlorid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.COCl$, und seine Homologen, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_x.COCl$, tauschen, wie ich letzthin¹⁾ gezeigt habe, ihr Halogen leicht gegen Phenyl aus, liefern also Phthalimidoderivate aliphatisch-aromatischer Ketone, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_x.CO.C_6H_5$, und aus diesen können durch Hydrolyse aliphatisch-aromatische Aminoketone gewonnen werden.

Gelänge es, das Halogen genannter Acylchloride durch Alkyl zu ersetzen, so müßten sich ebenfalls durch Hydrolyse rein aliphatische Aminoketone (bezw. ihre Anhydroprodukte) herstellen lassen. In dieser Absicht hatte ich bereits früher Phthalylglycylchlorid mit Zinkäthyl²⁾ zusammengebracht, allerdings ohne den gewünschten Erfolg.

¹⁾ Diese Berichte 40, 2648; 41, 513, 1127, 2010, 2014 [1908].

²⁾ Diese Berichte 41, 243 [1908]; dort ist 55 resp. 58 mm von oben Zinkäthyl resp. Athyl für Zinkmethyl resp. Methyl zu setzen.

Zur Erreichung desselben Ziels wurden nunmehr folgende Wege eingeschlagen:

I. Phthalylglycylchlorid könnte, mit Natriummalonester zusammengebracht,

Phthalyl-glycyl-malonester, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2$, der unter gleichzeitiger Abspaltung eines Carboxäthyls

Phthalyl-glycyl-essigester, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, ergeben, und daraus würde durch Verseifung die zugehörige Phthalyl-glycylmalonsäure resp. Phthalylglycylessigsäure und weiterhin durch Abgabe von 2 resp. 1 Mol. Kohlendioxyd das

Phthalimido-aceton, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_3$, hervorgehen, welches bekanntlich¹⁾ zu

Amino-aceton, $H_2N.CH_2.CO.CH_3$, verseifbar ist.

In der Tat verläuft, wie die gemeinsam mit J. Colman ausgeführten Versuche zeigen²⁾, die Reaktion im gewünschten Sinne, und zwar sowohl beim Phthalylglycylchlorid wie bei seinen höheren Homologen. Auch Homologe des Acetessigesters können Verwendung finden (s. die übernächste Abhandlung).

II. Ein zweites Verfahren zur Gewinnung rein aliphatischer Aminoketone sollte in der Weise verlaufen, daß man zunächst Bromalkyl-phthalimide $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_x.Br$, z. B. das Bromäthyl-phthalimid, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_2.Br$, mit Natracetessigester zu Phthalimidoäthyl-acetessigester, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2CH.CO.CH_3$

$CO_2C_2H_5$, umsetzte; das Produkt könnte bei der Verseifung unter gleichzeitiger Kohlendioxyd-Abspaltung

γ -Phthalimidopropyl-methyl-keton, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.CO.CH_3$, ergeben, aus dem durch weitere Hydrolyse

γ -Aminopropyl-methyl-keton, $H_2N.(CH_2)_3.CO.CH_3$, bzw. sein bereits bekanntes Anhydroprodukt, das

2-Methyl-pyrrolin, $NH.CH_2.CH_2.CH:C.CH_3$, hervorgehen würde.

¹⁾ S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte **26**, 2197 [1893]; s. auch S. Gabriel und J. Colman, ebenda **35**, 3805 [1902].

²⁾ S. die folgende Abhandlung.

Bei Anwendung von γ -Brompropyl-phthalimid statt der Äthylverbindung wäre auf analogem Wege das

δ -Aminobutyl-methyl-keton, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, resp. sein Anhydrid, das

2-Methyl-tetrahydropyridin, $\text{NII} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$, zu erwarten, das bereits von A. Lipp¹⁾ beschrieben worden ist.

Ferner sollte bei Benutzung von γ -Brombutyl-phthalimid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Br}$, das

ϵ -Aminoamyl-methyl-keton, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, resultieren, das nach den Erfahrungen am

ϵ -Amino-caprophenon, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$), sich nicht anhydrisieren dürfte.

Alle diese Versuche waren von Erfolg begleitet, wie aus der vorliegenden und den folgenden Abhandlungen hervorgeht.

1. Bromäthyl-phthalimid und Natracetessigester.

2 g Natrium werden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 11 ccm Acetessigester und dann 20.5 g Bromäthylphthalimid gegeben. Nach 4—5-stündigem Kochen hat sich aus der Lösung reichlich Bromnatrium abgeschieden. Man stumpft sie mit etwas Salzsäure ab und verjagt durch Wasserdampf den Alkohol und überschüssigen Ester; das zurückbleibende Öl wird mit Wasser gewaschen und etwa 5 Stunden lang mit 80 ccm 20-prozentiger Salzsäure gekocht, wobei es sich unter Kohlensäure-Entwicklung löst. Diese Lösung übersättigt man mit Alkali und leitet Wasserdampf ein; das dabei übergehende, aminartig riechende Destillat braucht ca. 14 ccm *n*-Salzsäure zur Neutralisation, die etwa 18% des Bromäthylphthalimids entsprechen. Beim Verdunsten der neutralisierten Lösung hinterbleibt ein sirupförmiges

¹⁾ A. Lipp; Ann. d. Chem. **289**, 199 [1896]. Ich habe letzthin (diese Berichte **41**, 2010 [1908]) angegeben, daß Aminoketone, in denen Carbonyl und Amid durch 4 Methylene getrennt sind, unbekannt wären. Hierzu sei ergänzend bemerkt, daß A. Lipp in obiger Abhandlung das Benzoylderivat eines derartigen δ -Aminoketons $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ durch Benzoylieren des 2-Methyltetrahydropyridins, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, also unter Ringsprengung, erhalten hat. Eine ähnliche Aufspaltung erleidet das γ -Conicein nach v. Braun und Steindorff, diese Berichte **38**, 3096 [1905]. S. auch O. Wallach, ebenda 2803.

²⁾ Diese Berichte **41**, 2016 [1908].

Chlorhydrat, das in etwa 10 ccm Wasser gelöst, zur Darstellung folgender Salze diente:

1. Goldsalz, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter vorangehender Bräunung und Sinterung bei 154^0 ¹⁾ zu einem rotbraunen Schaum schmelzend.

2. Pikrat, aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei $120-121^0$.

3. Chloroplatinat, $(C_5H_9N)_2H_2PtCl_6$, bei 100^0 getrocknet, schmilzt bei ca. 200^0 ¹⁾ unter Schwärzung und Schäumen.

0.2315 g Sbst.: 0.0787 g Pt.

$C_{10}H_{20}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.86. Gef. Pt 34.00.

Ein Vergleich dieser drei Salze mit den entsprechenden Salzen einer nach R. Hielscher²⁾ bereiteten Probe von 2-Methyl-
 $CH_3.C(=O)NH>CH_2$, ergab völlige Identität³⁾.

Mithin ist also auch im vorliegenden Fall ebenso wie bei dem Verfahren nach Hielscher (Einwirkung von Ammoniak auf γ -Brompropylmethylketon) statt des erwarteten γ -Aminopropylmethylketons die um 1 Mol. Wasser ärmer cyclische Base entstanden.

Die abweichenden Schmelzpunktsangaben Hielschers (Goldsalz 108^0 , Platinsalz $141-142^0$) sind offenbar auf Schreib- oder Druckfehler zurückzuführen; vergl. auch die folgende Abhandlung.

Das 2-Methylpyrrolin teilt mit dem 2-Phenylpyrrolin⁴⁾ die Eigenschaft, beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Kalilauge nicht in die zugehörige Benzoylverbindung, sondern in das um 1 Mol. Wasser reichere Benzoylderivat des entsprechenden γ -Aminoketons überzugehen: Es entsteht nämlich ein Öl, das bald erstarrt, dann aus Äther in flachen, zugespitzten Nadeln vom Schmp. $66-67^0$ anschließt und der Analyse zufolge besteht aus

γ -Benzamidopropyl-methyl-keton,
 $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$.

0.1529 g Sbst.: 0.3954 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

$C_{12}H_{15}NO_2$. Ber. C 70.25, H 7.32.

Gef. » 70.53, » 7.76.

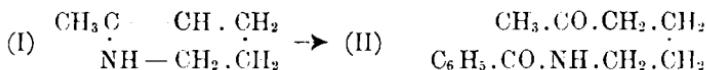
¹⁾ Etwas variabel mit dem Tempo des Erhitzens.

²⁾ Diese Berichte **31**, 277 [1898].

³⁾ Das aus Hielschers Base bereitete Goldsalz schmolz etwas höher, nämlich 156.5^0 , und nach dem Vermischen mit dem obigen Goldsalz vom Schmp. 154^0 bei 155^0 ; die Salze sind also gleich.

⁴⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte **41**, 519 [1908].

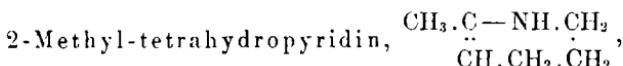
Ein analoges Verhalten zeigt nach A. Lipp das 2-Methyltetrahydropiperidin (I), welches beim Benzoylieren unter Ringöffnung zu δ -Benzamidobutylmethylketon (II) wird:



s. Fußnote S. 1240.

2. γ -Brompropyl-phthalimid und Acetessigester.

Eine Lösung von 1.84 g Natrium in 40 ccm Alkohol und 10.5 g Acetessigester wird mit 21 g Brompropylphthalimid 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Wasserdampf von Alkohol und Ester befreit und das verbliebene Öl (O) nach dem Abwaschen mit Wasser etwa 7 Stunden lang mit 80 ccm 20-prozentiger Salzsäure gekocht. Dabei bleibt ein Öl (A), ca. 3 g, ungelöst, von dem man die gelbe Lösung abgießt. Letztere liefert nach dem Übersättigen mit Alkali ein alkalisches Destillat, das etwa 14 ccm *n*-Salzsäure zur Neutralisation braucht. Daß die flüchtige Base



ist, zeigt die Untersuchung folgender Salze, die aus dem Destillat bereitet wurden.

1. Das Goldsalz, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{AuCl}_4$, schmilzt bei 148° unter Gasentwicklung zu einer gelbroten Flüssigkeit.

0.2460 g Sbst.: 0.1116 g Au.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N} \cdot \text{AuCl}_4$. Ber. Au 45.08. Gef. Au 45.36.

2. Das Platinat verflüssigt sich bei 192° unter Schäumen.

3. Das Pikrat schmilzt bei $120-121^\circ$.

A. Lipp¹⁾, der die Base aus Ammoniak und δ -Brombutylmethylketon bearbeitet hat, gibt fast genau dieselben Schmp. $144-145^\circ$, $193-194^\circ$, $119-120^\circ$ an.

Das Chlorhydrat der Base erstarrt im Exsiccator zu einer strahlig-kristallinischen Masse, die an der Luft zerfließt.

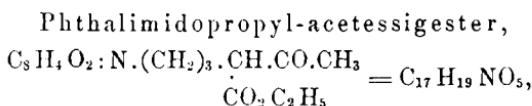
Die freie Base, eine farblose, piperidinähnlich riechende Flüssigkeit, siedet, wie auch A. Lipp angibt, bei $131-132^\circ$.

Weitere Mengen der Base können aus dem Öl (A) gewonnen werden, wenn man dies mit je 15 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden im Rohr auf ca. 168° (Cumoldampf) erhitzt; das Rohr zeigt nach dem Erkalten keinen Druck, und sein Inhalt liefert nach dem Übersättigen mit Alkali und Einleiten von Dampf ein

¹⁾ s. oben.

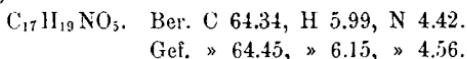
alkalisches Destillat, das 9 (ber. 10) ccm *n*-Salzsäure zur Absättigung verlangte und reichlich Methyltetrahydropyridin enthält. Mithin liegt in dem Öl (A) offenbar unreines δ -Phthalimidobutyl-methyl-keton, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_4.CO.CH_3$, vor und nicht etwa der primär entstandene Phthalimidopropylacetessigester, denn sonst müßte bei der Hydrolyse Kohlensäure entstanden sein, also die Digestionsröhre Druck aufgewiesen haben.

Der letztgenannte



ist aber in dem nach Abblasen von Alkohol und Acetessigester verbleibenden ursprünglichen Öl (O) enthalten; es erstarrt, mit etwas Alkohol angerieben, allmählich krystallinisch, und nach wiederholtem Umkrystallisieren des auf Ton gestrichenen Produkts aus wenig Alkohol und warmem Äther wurden schließlich schneeweisse Krystalschuppen vom Schmp. 65° erhalten, deren Analysen auf die erwartete Formel stimmten:

0.1640 g Sbst.: 0.3875 g CO_2 , 0.0907 g H_2O . — 0.1730 g Sbst.: 6.9 ccm N (22° , 763 mm).



3. *δ -Brombutyl-phthalimid und Natracetessigester.*

Die Ergebnisse bei der Umsetzung dieser beiden Körper sind im Zusammenhang mit verwandten Reaktionen in der übernächsten Abhandlung geschildert.

Hrn. Dr. Albert Link bin ich für treue Mitarbeit zu bestem Dank verpflichtet.

193. S. Gabriel und J. Colman: Phthalimido-acylchloride und Natrium-malonester.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. März 1909; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März 1909.)

Sollen die in der Überschrift genannten Körper in der gewünschten Weise (s. die vorangehende Abhandlung) unter Austritt von Chlor-natrium auf einander einwirken, so darf man als Natriummalonester begreiflicher Weise nicht die übliche Mischung von alkoholischem Natriumäthylat und Malonester verwenden, da sich das Phthalimido-