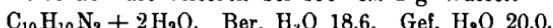


Der Krystallwassergehalt dieser Base beträgt 2 Mol. Wasser.

10 g lufttrockne Base verloren bei 100° ca. 2 g Wasser.



Die durch Oxydation dieser Base erhältliche 2.3-Dimethyl-pyrazin-5.6-dicarbonsäure kann über das Bariumsalz isoliert werden und schmilzt bei 190° (nicht 200°). Der aus ihr mittels Methylalkohol und Salzsäuregas, sowie über das Silbersalz mit Jodmethyl erhältliche Methylester bildete ein Öl und gab, mit methylalkoholischem Ammoniak einige Stunden stehen gelassen, eine geringe, sandige Fällung; das Filtrat davon lieferte, im Vakuum eingedampft, das 2.3-Dimethyl-pyrazin-5.6-dicarbonsäureamid,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{N}_2(\text{CO.NH}_2)_2$ , in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 227°.

#### 405. Marcel Bachstez: Notiz über Vinyl-phthalimid.

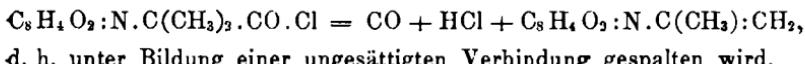
[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1913.)

Wie S. Gabriel<sup>1)</sup> gezeigt hat, zerfällt Phthalyl-glycylchlorid beim Erhitzen gemäß der Gleichung:



während  $\alpha$ -Phthalimido-isobutyrylchlorid<sup>2)</sup> bei der Vakuumdestillation gemäß dem Schema:



Es war hiernach zu erwarten, daß man, ausgehend vom Phthalyl- $\alpha$ -alanylchlorid<sup>3)</sup>  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N.CH(CH}_3).\text{COCl}$ , in analoger Weise zum Vinyl-phthalimid  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N.CH:CH}_2$  gelangen würde.

Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt: allerdings sind die Ausbeuten trotz mannigfaltiger Abänderungen nur sehr unbefriedigend geblieben.

Ich verfuhr schließlich wie folgt: 4 g Phthalyl- $\alpha$ -alanylchlorid werden in einem mit Ansatz versehenen Kolben  $\frac{3}{4}$  Stdn. im Ölbad auf 190—200° unter 200 mm Druck erhitzt. Hierauf wird die dunkle

<sup>1)</sup> B. 41, 242 [1908].

<sup>2)</sup> B. 44, 3085 [1911]. Auch die Chloride der Phthalimido-diäthyl- resp. -methyl-äthyl-essigsäure verhalten sich ebenso; vergl. P. Freytag, Inaug.-Diss. Berlin 1912.

<sup>3)</sup> S. Gabriel, B. 41, 248 [1908].

Flüssigkeit aus dem Luftbade bei 220° und 16 mm Druck destilliert, solange ein hellgelbes, schnell krystallisierendes Öl übergeht. Bei beginnender Schwärzung des Destillats bricht man die Destillation ab.

Die übergegangene krystallinische Masse wird mit Wasserdampf destilliert; aus dem wäßrigen Destillat fällt beim Erkalten ein Körper (0.1 g) in leichten, glänzenden, rhombischen Täfelchen aus. Aus dem wäßrigen Rückstand im Destillationskolben krystallisieren Phthaläsäure und Phthalyl- $\alpha$ -alanin aus.

Der neue Körper schmilzt bei 86°; er ist in heißem Wasser und den üblichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Der Analyse zufolge ist die Substanz Vinyl-phthalimid,  $C_8H_4O_2$ :  $N \cdot CH \cdot CH_2$ , und offenbar aus dem zunächst entstandenen  $C_8H_4O_2$ :  $N \cdot CHCl \cdot CH_3$  durch Austritt von Salzsäure entstanden.

0.1520 g Sbst.: 0.3886 g  $CO_2$ , 0.0598 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_7O_2N$ . Ber. C 69.36, H 4.05.

Gef. » 69.72, » 4.40.

Von den zahlreichen, auf eine bessere Ausbeute ziellenden Versuchen sei nur mitgeteilt, daß der Zusatz einer Spur Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid eine vollständige Zersetzung hervorruft.

Ihren ungesättigten Charakter verrät die Verbindung durch die Leichtigkeit, mit der sie in trockner, benzolischer Lösung 1 Molekül Brom (in Benzol gelöst) addiert. Verdunstet die so erhaltene Flüssigkeit im Vakuum, und krystallisiert man die hinterbliebene Krystallkruste sofort aus wenig warmem, trocknem Ligroin um, so erhält man farblose feine Nadeln, die bei 123—124° schmelzen und aus Phthalimido- $\alpha$ , $\beta$ -dibromäthan  $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot CHBr \cdot CH_2Br$  bestehen.

0.0731 g Sbst.: 0.0837 g  $AgBr$ .

$C_{10}H_7NO_2Br_2$ . Ber. Br 48.03. Gef. Br 48.73.

Die Differenz zwischen berechnetem und gefundenem Bromgehalt ist auf die geringe Menge Dibromkörper zurückzuführen, die mir zur Verfügung stand.

Beim Aufbewahren, besonders in Gegenwart von Feuchtigkeit, zersetzt sich die Substanz.

#### Versuche zur anderweitigen Darstellung des Vinyl-phthalimids.

##### 1. Aus Bromäthyl-phthalimid.

In der Hoffnung, analog dem für  $\gamma$ -Brompropyl-phthalimid angewandten Verfahren von Johnson und Jones<sup>1)</sup> eine Halogenwasserstoff-Abspaltung aus  $\beta$ -Bromäthyl-phthalimid zu erreichen, kochte ich 2 g  $\beta$ -Bromäthyl-phthalimid mit einer Lösung von 0.9 g Phenol und

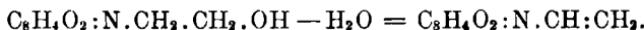
<sup>1)</sup> Am. 45, 353.

0.2 g Natrium in 10 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler. Es schied sich reichlich Bromkalium ab, das sich beim Durchschütteln mit Wasser löste. Ungelöst blieb ein schweres Öl, das langsam krystallinisch erstarnte und nach dem Trocknen auf Ton ein weißes krystallinisches Produkt gab (0.15 g). Schmp. 125—126°. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, erschien es in kleinen Tafeln vom Schmp. 129—130° und erwies sich identisch mit dem von Schmidt<sup>1)</sup> beschriebenen, aus Bromäthyl-phenyläther und Phthalimid-Kalium dargestellten Phenoxäthyl-phthalimid.

## 2. Aus $\beta$ -Oxyäthyl-phthalimid.

$\beta$ -Oxyäthyl-phthalimid wurde analog der für  $\gamma$ -Oxyäthyl-phthalimid von S. Gabriel<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift aus  $\beta$ -Bromäthyl-phthalimid dargestellt.

Es gelingt, Vinyl-phthalimid allerdings nur in äußerst geringen Mengen aus Oxyäthyl-phthalimid durch Abspaltung von Wasser zu gewinnen:



Man verfährt wie folgt: Oxyäthyl-phthalimid wird mit ungefähr der dreifachen Menge Phosphorpentoxid gut gemischt und im Cumolbad 20 Minuten erwärmt, wobei Sintern und Dunkelfärbung des Gemisches eintritt. Das überschüssige Phosphorpentoxid wird mit Wasser zerstört; ungelöst bleiben dunkle, harzige Massen, die mit Wasserdampf destilliert werden. Aus dem Destillat krystallisiert eine Substanz, deren Eigenschaften mit denen des oben beschriebenen Vinyl-phthalimids übereinstimmen.

---

## 406. Julius Meyer:

### Eine neue Darstellungsweise kolloiden Schwefels und Selens.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. September 1913.)

Bei einer Untersuchung über das Atomgewicht des Selens beobachtete Hr. J. Jannek<sup>3)</sup>, daß Selendioxyd in wässriger Lösung nur durch genügend verdünntes Hydrazinhydrat zu elementarem Selen reduziert wird, das sich in der siedenden Lösung zuerst in der roten Modifikation abscheidet, die aber bald in die krystallinische, schwarzgraue, gut filtrierbare Form übergeht. Nimmt man hochkonzentrierte

---

<sup>1)</sup> B. 22, 3255 [1889]. <sup>2)</sup> B. 38, 633 [1905]. <sup>3)</sup> B. 46, 2876 [1913].