

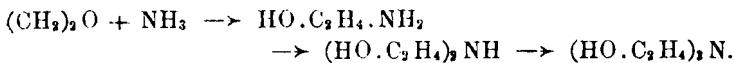
**120. S. Gabriel und Heinz Ohle:
Über eine Darstellung von primären Alkaminen.**

[Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Mai 1917.)

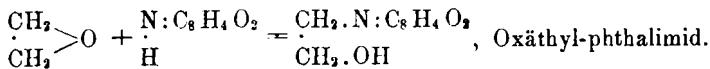
Äthylenoxyd und seine Homologen besitzen bekanntlich die Fähigkeit, additionelle Verbindungen einzugehen, z. B. mit Wasser, Wasserstoff, Halogenwasserstoffen, Aldehyden, Cyanwasserstoff usw.

Auch mit Ammoniak vereinigen sie sich, und zwar erhält man ein Gemenge von primärem, sekundärem und tertiärem Alkamin, z. B.:

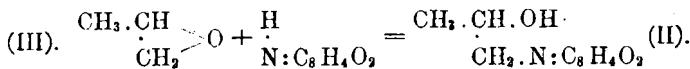


Es war nun die Frage, ob sich Alkylenoxyd auch mit einem Säureimid umsetzen würde.

Dann dürfte die Reaktion, da nur noch ein Wasserstoff am Stickstoff haftet, sich auf die Bildung des Acylderivats eines primären Alkamins beschränken, und wenn man als Säureimid z. B. das Phthalimid benutzte, wie folgt verlaufen:



Den äußeren Anlaß, diese und ähnliche Umsetzungen zu versuchen, gab die in der vorangehenden Arbeit gemachte Beobachtung, daß aus 1-Oxy-2-chlor-propan, $\text{CH}_3.\text{CHCl.CH}_2.\text{OH}$ (I), und Phthalimidkalium nicht das erwartete $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{N:C}_8\text{H}_4\text{O}_2).\text{CH}_2.\text{OH}$, sondern $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{N:C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ (II) entstand, und daß zur Erklärung des Vorganges angenommen wurde, aus (I) entstünde zunächst Propylenoxyd (III), und dieses lagere Phthalimid an im Sinne der Gleichung:



Die erwarteten Umsetzungen ließen sich nun tatsächlich beweisen und ergaben Phthalylderivate, aus denen durch Abspaltung des Säurerestes Alkamine gewonnen wurden.

Die Reaktion ist bisher am Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Epichlorhydrin und Glycid durchgeführt worden.

Nachstehend die experimentellen Einzelheiten.

I. Äthylenoxyd

(2—3 g) und Phthalimid (5 g) reagierten im Rohr bei 100° selbst nach 5 Stdn. anscheinend nicht auf einander; hielt man aber die Temperatur 4 Stdn. auf 170°, so war ein gelbbrauner Sirup entstanden, der beim Anreiben mit etwas Benzol und Einimpfen von Oxyäthyl-phthalimid erstarrte und nach dem Umkristallisieren ein Produkt vom Schmp. 126.5—127.5° ergab, das sich durch Mischprobe als Oxyäthyl-phthalimid, HO.C₆H₄.N:C₂H₄O₂, erwies.

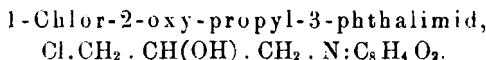
II. Propylenoxyd

(2.4 g) und Phthalimid (3.5 g) werden im Cumolbad (170°) 5 Stdn. im Rohr erhitzt und dann im Vakuum destilliert. Das Produkt ersiarrt krySTALLINISCH und schießt aus dem gleichen Volumen 95-gräd. Alkohol beim Erkalten in glasglänzenden, oblongen Tafeln an, die bei 89° sintern und bei 90—91° schmelzen. Es ist β -Oxypropyl-phthalimid, CH₃.CH(OH).CH₂.N:C₈H₄O₂, und zwar in noch reinerem Zustand, als die auf anderen Wegen erhaltenen Präparate (s. voranstehende Abhandlung, S. 807), die bei 88—89° schmolzen und schon von etwa 79° an sinterten.

III. Epichlorhydrin

und Phthalimid, je 90 g, wurden im Kolben mit Luftkühlrohr 2½—3 Stdn. lang auf 140—150° erhitzt unter zeitweiligem Schütteln und die entstandene farblose, dicke Flüssigkeit nach dem Erhalten mit 90 ccm Benzol vermischt. Das Ganze erstarrte beim Stehen über Nacht zu einem Krystallbrei, den man absog und aus 80 ccm Benzol umkristallisierte (52 g).

Das farblose Krystallpulver sintert von 90° an, schmilzt bei 95—96.5° und besteht aus



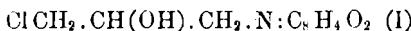
0.1248 g Sbst.: 0.0740 g AgCl.

C₁₁H₁₀O₃NCl. Ber. Cl 14.82. Gef. Cl 14.82.

Aus den Benzol-Mutterlaugen läßt sich eine schwer in Alkohol, besser in siedendem Eisessig lösliche Substanz vom Schmp. 205° isolieren, welche das bereits von Goedickemeyer¹⁾ beschriebene Oxy-trimethylen-diphthalimid, CH(OH)(CH₂.N:C₈H₄O₂)₂, darstellt und voraussichtlich einer Beimischung des Epichlorhydrins seine Entste-

¹⁾ B. 21, 2689 [1888].

hung verdankt. Für die Konstitution der Chlorverbindung kommt im Hinblick auf ihre Entstehung außer der obigen Formel



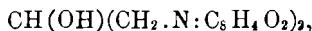
noch eine zweite Formel, nämlich



in Betracht. Die folgenden beiden Umsetzungen lassen aber erkennen, daß die erste Formel zutrifft:

1. Wird der Chlorkörper mit der gleichen Menge Pentachlorphosphor im Wasserbade erwärmt und die unter Schäumen verflüssigte Masse in Wasser gegossen, so erhält man eine bald erstarrende Masse, die sich nach dem Umkristallisieren durch Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem bei 93° schmelzenden Dichlor-propyl-phthalimid, $\text{ClCH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N:C}_8\text{H}_4\text{O}_2$, aus Allyl-phthalimid und Chlor identisch erweist.

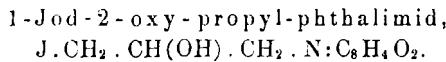
2. Eine Mischung von 1 g Chloroxypropyl-phthalimid (Schmp. 95—96.5°) und 0.8 g Phthalimidkalium setzen sich im Äthylbenzoatbade (210°) nach 1 Std. zu Oxytrimethylen-diphthalimid,



vom Schmp. 205° um.

Weitere Umsetzungen des Chloroxypropyl-phthalimids.

a) Mit Jodnatrium (4.5 g) in 20 ccm Alkohol 6 Stdn. gekocht, gibt der Chlorkörper (3 g) nach dem Verjagen des Alkohols ein bald erstarrendes Öl, das aus Alkohol in spitzen, zu Kugeln vereinten Nadeln und flachen Nadeln vom Schmp. 123—124° (Sinterung bei 120°) anschließt. Sie bestehen aus

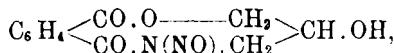


0.1269 g Sbst.: 0.0897 g AgJ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{J}$. Ber. J 38.35. Gef. J 38.20.

b) Mit Kali. Man löst 2.4 g Chlorkörper in 5 ccm 4.2-n. Kalilauge durch Erwärmen auf, kühlt die Lösung auf 0° ab, fügt 3.5 ccm 10-prozentiger Salzsäure und dann 0.7 g Natriumnitrit hinzu. Es entsteht eine Emulsion, die sich bald zu einem Harz verdichtet. Dies wird herausgenommen, mit wenig 50-prozentiger Essigsäure angerührt, über Nacht stehen gelassen, der entstandene Krystallbrei (1.5 g) abgesogen, mit wenig 96-prozentigem Alkohol gewaschen und in 2 ccm warmem Alkohol gelöst. Es schließen kurze, derbe Prismen an,

die bei 104° zu einer schaumigen Masse schmelzen. Den Analysen zufolge liegt das Nitrosamin einer bicyclischen Base,



vor:

0.1489 g Sbst.: 0.2856 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1591 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 756 mm).

C₁₁H₁₀N₂O₅. Ber. C 52.81, H 4.00, N 11.20.

Gef. » 52.29, » 4.15, » 11.07.

Der Reaktionsverlauf ist also beim 1-Chloroxypropyl-phthalimid durchaus analog dem am 1-Brompropyl-phthalimid beobachteten¹⁾.

c) Mit *Chromsäure*. Eine Lösung von 2 g Chloroxypropyl-phthalimid in 10 ccm Eisessig wird mit 1 g Chromsäure in 5 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis die rote Farbe in Grün umgeschlagen ist. Beim Erkalten schießen lange, flache, feine Nadeln an, die von 136° sintern, bei 139.5° schmelzen und nach der Analyse:

0.2482 g Sbst.: 0.1450 g AgCl.

C₁₁H₈NO₃Cl. Ber. Cl 14.95. Gef. Cl 14.44

Phthalimido-1-chlor-aceton, C₈H₄O₂:N.CH₂.CO.CH₂Cl, darstellen. Die Verbindung wird durch 7-stündiges Kochen mit 50 Tln. Wasser großenteils zerlegt unter Bildung von *Methylglyoxal*, welches als Phenylhydrazon nachgewiesen wurde; sie verhält sich also ebenso wie die entsprechende Bromverbindung²⁾.

d) Mit *Salzsäure* (120 ccm von 20 %) gekocht, geht das Chloroxypropyl-phthalimid (30 g) bald in Lösung; nach 4-stündigem Kochen läßt man die klare Flüssigkeit erkalten, filtriert von der Phthalsäure ab und dampft das Filtrat im Vakuum zum Sirup ein, bis kein Wasser mehr entweicht. Der Sirup wird in 13 ccm heißem, absolutem Alkohol gelöst, wonach beim Erkalten farblose drei- und sechsseitige Plättchen (8.5 g) vom Schmp. 103—104° sich ausscheiden. Sie sind sehr leicht wasserlöslich. Weitere Mengen werden mit der alkoholischen Mutterlauge durch Äther niedergeschlagen. Das Produkt ist salzaures 1-Chlor-2-oxy-3-amino-propan, Cl.CH₂.CH(OH).CH₂.NH₂.HCl.

0.2636 g Sbst. verbrauchten 18.5 $\frac{1}{10}\text{-n}$. AgNO₃. — 0.2580 g Sbst.: 17.55 $\frac{1}{10}\text{-n}$. AgNO₃.

C₈H₉NOCl₂:Cl₁. Ber. Cl 24.31. Gef. Cl 24.91, 24.31.

¹⁾ S. Gabriel, B. 38, 2394, 2405 [1905].

²⁾ S. Gabriel, B. 44, 1907 f. [1911].

Eine Base dieser Konstitution ist bereits 1891 von R. Schiff¹⁾ als Epichloramin beschrieben worden; er hat sie durch Hydrolyse des Körpers $C_9H_{16}NO_3$ gewonnen, der aus Epichlorhydrin, Ammoniak und Acetessigester entsteht. Da nun für den Körper $C_9H_{16}NO_3$ 2 Konstitutionsformeln in Betracht kommen, nämlich:

I. $Cl \cdot CH_2 \cdot CH[N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5] \cdot CH_2 \cdot OH$
oder II. $Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$,

ergibt sich für das Epichloramin die Konstitution:

III. $Cl \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$
oder IV. $Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Schiff hat sich ohne zwingenden Grund für IV (also auch für II) entschieden und damit allerdings das Richtige getroffen, wie aus folgendem Vergleich hervorgeht:

Da Schiff den Schmelzpunkt des Chlorhydrats der Base nicht angibt, wohl aber den des Oxalats (183—184° u. Zers.), wurde die von uns bereitete Base ebenfalls ins Oxalat verwandelt; dies schmolz bei 181° unter starkem Schäumen; die Basen verschiedener Herkunft sind also offenbar identisch. Zur weiteren Charakteristik der Base wurden hergestellt:

Das Pikrat, C_3H_8ONCl , $C_6H_3N_3O_7$, aus dem Chlorhydrat und Natriumpikrat in Krystallkörnern vom Schmp. 159.5—160.5°.

0.1398 g Sbst.: 0.0546 g AgCl.

$C_9H_{11}N_4O_8Cl$. Ber. Cl 10.49. Gef. Cl 9.72.

Das Chloroplatinat, $(C_3H_8ONCl)_2 \cdot H_2PtCl_6$, in sehr leicht wasserlöslichen Krystalltropfeln, die bei 214—216° unter starkem Schäumen schmelzen

0.1750 g Sbst.: 0.0552 g Pt.

$C_6H_{19}O_2N_2Cl$. Pt. Ber. Pt 30.89. Gef. Pt 31.44.

Die Benzoylverbindung der Base, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, wird in üblicher Weise aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Kaliumbicarbonat erhalten und liefert, nach dem Trocknen im Exsiccator aus Essigester umkristallisiert, Blättchen vom Schmp. 103°.

0.1402 g Sbst.: 0.0942 g AgCl.

$C_{10}H_{12}NO_2Cl$. Ber. Cl 16.63. Gef. Cl 16.56.

Letzterer Körper zeigt das Verhalten, welches man nach früheren Erfahrungen von einem acylierten Halogenalkylamin erwarten durfte, nämlich:

1. Mit Wasser einige Zeit gekocht, scheidet er sich nicht mehr aus, sondern liefert beim Eindampfen ein in Wasser leicht lösliches

¹⁾ Beilstein, I, 1174.

Chlorhydrat, das aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 164.5° ansießt, durch Aufnahme von H₂O aus dem Benzoylkörper hervorgegangen ist:

0.1995 g Sbst. verbrauchten 8.7 ccm $\frac{1}{10}\text{-}n.$ AgNO₃.

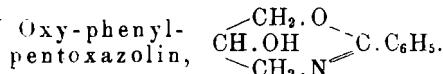
C₁₀H₁₄NO₃Cl. Ber. Cl 15.33. Gef. Cl 15.47

und



darstellt. Aus der wäßrigen Lösung wird durch Kali die freie Base als Öl und mit Gold- resp. Platinchlorid die entsprechenden Salze kry stallinisch gefällt.

2. Mit Kalilauge (20 %) aufgekocht, gibt die Benzoylverbindung des Oxychloramins ein Öl, das bald erstarrt und aus Essigester in langen, zarten, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 98° ansießt. Es bildet mit Säuren Salze und ist seiner Bildung und Analyse zufolge



0.1336 g Sbst.: 0.3300 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.0655 g Sbst.: 4.35 ccm N (13°, 759 mm).

C₁₀H₁₁NO₂. Ber. C 67.79, H 6.21, N 7.91.
Gef. » 67.36, » 6.31, » 8.16.

IV. Glycid

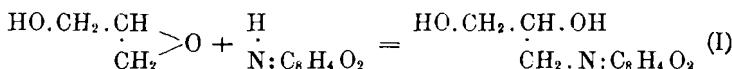
wird mit dem doppelten Gewicht Phthalimid im offenen Kolben fünf Stunden auf 120—130° erhitzt. Die homogene dicke Flüssigkeit erstarrt allmählich nach dem Erkalten. Am nächsten Tage wird der Brei auf Ton abgesaugt, aus wenig Benzol und zur völligen Entfernung von Phthalimid wiederholt mit Chloroform umkristallisiert. Man erhält Blättchen vom Schmp. 111.5—112.5°:

Dioxy-propyl-phthalimid, C₈H₄O₂:N.CH₂.CH(OH).CH₂.OH.

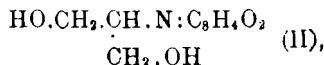
0.1618 g Sbst.: 0.3531 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₁₁H₁₁NO₄. Ber. C 59.65, H 4.98.
Gef. » 59.53, » 5.15.

Der Körper löst sich leicht in Benzol, Chloroform und warmem Alkohol. Er ist nach der Gleichung:



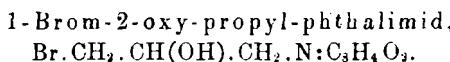
entstanden und besitzt nicht etwa die nach seiner Bildungsweise ebenfalls mögliche Konstitution



wie sich aus folgenden Umsetzungen ergibt:

1. Erhitzt man 2 g Dioxyverbindung mit 8 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure 3 Stdn. im Rohr auf 170°, so erhält man neben Phthaläsäure das von Paal und Hermann¹⁾ aus Allylamin-Bromhydrat und Brom gewonnene Dibrom-propylamin-Bromhydrat, $\text{BrCH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, HBr, vom Schmp. 164°.

2. Wird die obige Lösung von 2 g Dioxyverbindung in 8 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure nur auf 100° im Rohr erhitzt und dann in Wasser gegossen, so entsteht eine Emulsion, die bald erstarrt und mit Alkohol in kuglichen Aggregaten vom Schmp. 114—114.5° anschließt; sie sind



0.1653 g Sbst.: 0.1099 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Br}$. Ber. Br 28.17. Gef. Br 28.30.

Mit Phthalimidkalium gemischt und dann 2 Stdn. auf 210° erhitzt liefert der Bromkörper das bei 205° schmelzende Oxytrimethylendi-phthalimid, $\text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2\cdot\text{N:C}_8\text{H}_4\text{O}_2]_2$.

Somit haftet das Halogen am endständigen, das Hydroxyl am mittelständigen Kohlenstoffatom des Propanrestes; hiernach ist also auch die Formel II für die Dioxyverbindung ausgeschlossen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Anlagerungsprodukte des Phthalimids zu Propylenoxyd, Epichlorhydrin und Glycid sind also sämtlich Abkömmlinge des *n*-Propylamins; allein es ist wohl möglich, daß in den Mutterlaugen derselben sich die entsprechenden isomeren Isopropylamin-Derivate vorfinden. Auf die gleichzeitige Bildung isomerer Anlagerungsprodukte aus Alkylenoxyden ist von verschiedenen Forschern hingewiesen worden; über die einschlägige Literatur vergl. Meyer-Jacobsons Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Aufl., I. Bd., 2. Teil, S. 193.

¹⁾ B. 22, 3077 [1889]. Ähnlich dem Brom wird natürlich auch 1 Mol. Chlor vom Allylamin-Chlorhydrat aufgenommen; beim Verdunsten der Lösung verbleibt Dichlor-propylamin-Chlorhydrat, $\text{Cl.CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, HCl , als Sirup, der im Exsiccator zu einer hygrokopischen blättrigen Masse erstarrt. Mit Natriumpikrat gibt sie das Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_7$, in kurzen Nadeln vom rhomboederähnlichen Typus und Schmp. 157—158°.