

233. Margarethe Boese: Zur Kenntnis primär-quartärer Basen.

[Aus dem Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

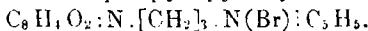
(Eingegangen am 9. September 1920.)

Im Anschluß an die voraustehende Untersuchung gebe ich eine kurze Beschreibung meiner Resultate.

I. N-γ-Brompropyl-phthalimid und Pyridin.

10 g γ-Brompropyl-phthalimid, in 5 ccm Pyridin bei 100° gelöst, erstarren bald zu einem aus Alkohol umkristallisierbaren

γ-Phthalimidopropyl-pyridiniumbromid,



0.2162 g Sbst.: 0.1165 g Ag Br.



Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Es sintert bei 214° und schmilzt bei 218° unter Verfärbung.

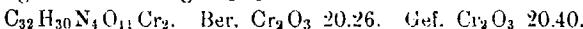
Das Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, bildet Nadeln, sintert bei 166° und schmilzt bei 168°.

0.1029 g Sbst.: 12.5 ccm N (14.8°, 762 mm).

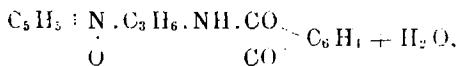


Das Bichromat, $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$, besteht aus dunkelgelben Tafeln, die sich oberhalb 200° zersetzen.

0.3455 g Sbst.: 0.0705 g Cr_2O_3 .

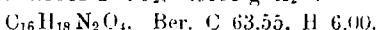


Den entsprechenden Betainkörper,



stellt man mittels Silberoxyds aus dem Bromid (vergl. vorige Abhandlung) her, löst ihn in Alkohol und fällt ihn mit Äther, Aceton oder Essigäther. Aus absol. Alkohol krystallisiert er in feinen Nadeln, die bei 86° unter Verkohlung schmelzen.

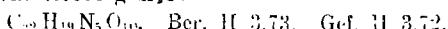
0.1659 g Sbst.: 0.3882 g CO_2 , 0.0915 g H_2O .



Gef. » 63.83, » 6.17.

Das Pikrat des Betainkörpers, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{:C}_5\text{H}_5) \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, krystallisiert in zartgelben, rechteckigen Tafeln, die bei 135° zusammensintern und bei 139° schmelzen.

0.1170 g Sbst.: 0.0389 g H_2O .



Die Hydrolyse des Phthalimidopropyl-pyridylum bromids mit Bromwasserstoff führt zum γ -Aminopropyl-pyridylum-bromid-Bromhydrat, $C_5H_5 : N(Br).[CH_2]_3.NH_2, HBr$, das aus heißem Methylalkohol in glänzenden, farblosen Prismen vom Schmp. $176.5 - 177.5^\circ$ anschießt.

0.3171 g Sbst.: 0.3991 g AgBr.

$C_8H_{14}N_2Br_2$. Ber. Br 53.63. Gef. Br 53.57.

Das Pikrat, $C_6H_4(NO_2)_3.O.N(:C_5H_5).C_3H_6.NH_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH$, dieser Verbindung, aus heißem Wasser in gelben, rhombischen Blättchen, färbt sich gegen 200° dunkel und schmilzt bei 206° .

0.1683 g Sbst.: 26.7 ccm N (15° , 770 mm).

$C_{20}H_{18}N_3O_{14}$. Ber. N 18.86. Gef. N 18.85.

II. *N*- β -Brompropyl-phthalimid und Pyridin.

Die Bromverbindung wird zweckmäßig aus *N*-Allyl-phthalimid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH:CH_2$, bereitet, das man am bequemsten nach Johnson und Jones¹⁾ aus Allylsenföl und Phthalsäure-anhydrid herstellt.

β -Brompropyl-phthalimid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_3$, reagiert mit Pyridin wesentlich schwerer als die γ -Verbindung. Erst wenn man das (etwa molekulare) Gemisch 3—4 Std. im Cumolbad (162°) erhitzt hat, erstarrt es partiell und bildet beim Erkalten zwei Schichten; die obere besteht aus rein gelben Krystallen (Propenyl-phthalimid), die untere dagegen aus einem festen Gemisch. Die Masse wird durch einwägiges Verweilen auf Ton von überschüssigem Pyridin befreit, dann mit warmem Wasser behandelt und filtriert. Der gelbe, unlösliche Rückstand vom Schmp. 151° ist *N*-Propenyl-phthalimid.

Das Filtrat gibt eingedampft eine sehr hygrokopische Krystallmasse; sie lässt sich aus abs. Alkohol umkrystallisieren (Rhomboeder) oder aus ihm mit Essigäther fallen und besteht aus

N-[δ -Phthalimido-*i*-propyl]-pyridylum bromid,
 $C_5H_5 : N(Br).CH(CH_3).CH_2.N:C_8H_4O_2$.

0.2867 g Sbst.: 0.1548 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_2N_2Br$. Ber. Br 23.03. Gef. Br 22.97.

Der Körper sintert bei 210° unter Braufärbung und schmilzt bei 225° .

Die Ausbeute an Propenyl-phthalimid betrug etwa 30%, an Additionsprodukt ca. 24% des Brompropyl-phthalimids.

¹⁾ Am. 45, 349.

1. Das dem Bromid entsprechende Pikrat, $C_{22}H_{17}O_9N_5$, bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmp. $190-191^\circ$.

0.10065 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{22}H_{17}O_9N_5$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.41.

2. Das entsprechende Bichromat stellt orangefarbene Rhomboeder und abgestumpfte Prismen dar, wird bei 195° dunkel und schmilzt bei 196° unter Aufschäumen.

0.1749 g Sbst.: 0.0356 g Cr_2O_3 .

$C_{22}H_{20}N_4O_{11}Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 20.26. Gef. Cr_2O_3 20.35.

3. Aus dem Bromid erhält man mit Silberoxyd unter den in der vorangehenden Abhandlung geschilderten Erscheinungen einen betain-artigen Körper, $C_5H_5 : N.C_8H_6.NH.CO.C_6H_4.CO.O + H_2O$,

der sehr leicht in Wasser, nicht in Äther löslich ist, aus wenig Alkohol in farblosen Nadeln anschießt, die sich von 160° an dunkel färben, sintern und bei 185° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1473 g Sbst.: 0.3397 g CO_3 , 0.0807 g H_2O . — 0.0924 g Sbst.: 7.2 ccm N (16.8°, 767 mm).

Ber. C 63.55, H 6.00, N 9.27.

Gef. » 62.9, » 6.08, » 9.15.

Das Pikrat des Betainkörpers, $C_6H_2(NO_2)_3.O.N(:C_5H_5).C_8H_6.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$, bildet gelbe Tafeln und Nadeln, sintert bei 146° und schmilzt bei $149-150^\circ$ unter Schäumen; es ist um H_2O reicher als das oben beschriebene vom Schmp. $190-191^\circ$ und geht in dieses beim Erhitzen auf 120° über.

0.1540 g Sbst.: 0.054 g H_2O .

$C_{22}H_{19}N_5O_{10}$. Ber. H 3.73. Gef. H 3.92.

$C_{22}H_{17}N_5O_9$. » » 3.46.

0.2 g des Betainkörpers werden mit 0.2 g Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) und 3 ccm abs. Alkohol unter Erwärmung gelöst; dann gibt man vorsichtig Äther dazu. Es scheidet sich ein farbloses Salz ab, das abfiltriert und über Natronkalk getrocknet wird. Es hat die Zusammensetzung:

$C_5H_5 : N(Br).C_8H_6.NH.CO.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$.

0.0657 g Sbst.: 0.0303 g Ag Br.

$C_{16}H_{21}N_2O_3Br$. Ber. Br 19.92. Gef. Br 19.62.

Das entsprechende Chlorid entsteht, wenn man den Betainkörper mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt. Unter Erwärmung tritt zunächst Lösung ein, dann krystallisiert das Chlorid in rechteckigen Tafeln aus, die unter 100° schmelzen.

Zur Hydrolyse wird [β -Phthalimido-*i*-propyl]-pyridiniumbromid mit 4 Tln. Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) 2 Stdn. am Rückflußkühler ge-

kocht. Nach dem Abkübeln und Verdünnen filtrierte ich von der Pbthalsäure ab und dampfte das Filtrat zur Trockne ein. Der kristallinische Rückstand ist in kaltem Alkohol schwer löslich und wird aus heißem Methyalkohol umkristallisiert. Er besteht aus *N*-[Amino-i-propyl]-pyridinium bromid-Bromhydrat, $C_8H_5:N(Br).CH(CH_3).CH_2.NH_2.HBr$ das in Form von Rhomben kristallisiert. Diese sintern bei 227° und schmelzen bei $233-234^\circ$.

0.2912 g Sbst.: 0.3666 g AgBr.

$C_8H_{14}N_2Br_2$. Ber. Br 53.63. Gef. Br 53.57.

Das zugehörige Pikrat, $C_{20}H_{18}N_8O_{14}$, tritt in glänzenden, gelben Schuppen auf, die sich bei 190° dunkel färben und bei 197° schmelzen.

0.1098 g Sbst.: 17.6 ccm N (15.5%, 763 mm).

$C_{20}H_{18}N_8O_{14}$. Ber. N 18.86. Gef. N 18.84.

Das Platinsalz bildet schwer lösliche, orangegelbe Nadeln.

Anhang.

Über das *N*-Propenyl-phthalimid, $C_8H_4O_2:N.CH:CH.CH_3$.

Zur weiteren Charakterisierung dieser zuerst von Johnson und Jones (l. c.) beobachteten Verbindung, die, wie oben angegeben, als Hauptprodukt, bei der Einwirkung von Pyridin auf β -Brompropylphthalimid als Nebenprodukt auftritt, habe ich folgende Umsetzungen studiert.

1. *N*-Propenyl-phthalaminsäure, $CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH:CH.CH_3$. Propenyl-phthalimid wird mit 2 Mol. Kalilauge und etwas Alkohol auf dem Wasserbad bis zur Lösung erhitzt, dann Salzsäure bis zur Trübung zugegeben. Die allmählich ausfallende Propenylphthalaminsäure¹⁾ trocknet man auf Ton und kristallisiert sie ($1\frac{1}{2}$ g) aus Essigäther (25 ccm) um. Sie bildet Nadeln und schmilzt bei 136° , während Johnson und Jones²⁾ 152° angeben; anscheinend haben sie nur sehr langsam erhitzt, so daß der Körper vor dem Schmelzen Wasser verlor und in Propenyl-phthalimid (Schmp. 152°) übergegangen war. Die Säure schmilzt zu einem klaren, gelben Öl und spaltet Wasser ab. Bei der Titration der in Wasser aufgeschlämmten Substanz verbraucht man die theoretisch erforderliche Menge $\frac{1}{10}\cdot n$. Ammoniak.

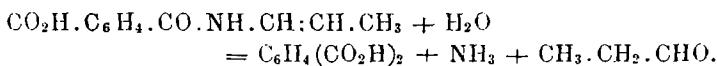
Die so erhaltene Lösung gibt mit festem Silbernitrat, nach mehrstündigem Stehen das feinkörnige Silbersalz:

0.17685 g Sbst.: 0.06105 g Ag.

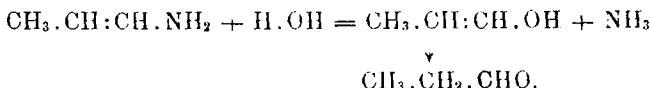
$C_{11}H_{10}NO_3Ag$. Ber. Ag 34.57. Gef. Ag 34.52.

¹⁾ Am. 45, 343. ²⁾ Am. 45, 353.

2. Die Spaltung der *N*-Propenyl-phthalaminsäure erfolgt beim Kochen mit Wasser nach folgender Gleichung:



Der Propionaldehyd destilliert mit dem Wasser über. In dem Rückstand kann man Ammoniak und Phthalsäure nachweisen; das Destillat reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und gibt mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin gelbes Propionaldehyd-Nitro-4-phenylhydrazen vom Schmp. 123—124°¹⁾). Während die *N*-Alkyl-phthalimide ganz allgemein bei der Hydrolyse Alkylamine geben, also der Stickstoff am Alkyl gebunden bleibt, ist das nicht der Fall, wenn bei solcher Spaltung ein ungesättigtes Alkylamin entstehen müßte, welches die Aminogruppe an einem Kohlenstoffatom mit Doppelbindung enthalten würde. So sollte im vorliegenden Falle die Verbindung $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH.NH}_2$ (Propenylamin) entstehen: die ungesättigte Base wird aber unter Aufnahme von Wasser im Sinne der Gleichung gespalten:



3. Addition von Chlor an das Imid. 1 g *N*-Propenyl-phthalimid wird in 10 ccm Chloroform mit Chlor behandelt, bis die Flüssigkeit danach riecht. Die aufangs gelbe Lösung wird dabei unter freiwilliger Erwärmung vorübergehend farblos. Man lässt die Flüssigkeit verdunsten, krystallisiert den farblosen Rückstand aus Gasolin um und erhält

α -Phthalimido- α,β -dichlor-propan, C₈H₄O₂:N.CHCl₂.CHCl.CH₃, das in Nadeln aussießt und bei 96° schmilzt. Es ist löslich in Essigäther.

0.2094 g Sbst.: 0.2295 g AgCl.

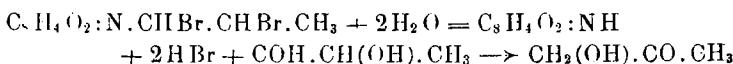
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2$. Ber. Cl 27.48. Gef. Cl 27.12.

Der Schmelzpunkt des Phtalimido- β -, γ -dichlorpropans (aus *N*-Allylphthalimid und Chlor) liegt nach Neumann²⁾ bei 93°, also sehr nahe dem der α , β -Verbindung; ich fand ihn trotz mehrmaligen Umkristallisierens aus Gasolin oder absol. Alkohol etwas niedriger, nämlich bei 90—91°. Die Mischprobe der beiden aus Propenyl- bzw. Allylphthalimid entstandenen Dichlorverbindungen ergab einen Schmelzpunkt unterhalb 80°; schon von 70° an trat Sinterung ein. Die Körper sind also verschieden.

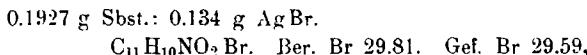
¹⁾ C. 1908, I 1259; Soc. 99, 292 [1911]. ²⁾ B. 23, 1000 [1890].

Verhalten des *N*- α , β -Dichlorpropyl-phthalimids
gegen Wasser.

Wird der α , β -Dichlorkörper am Rückflußkühler mit der 10-fachen Menge Wasser gekocht und das Ganze, nach dem Kühlen mit Eis, filtriert, so bleibt auf dem Filter Phthalimid zurück; der Stickstoff hat sich mithin vom Alkyl abgelöst. Das Destillat reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Die Hydrolyse ist also offenbar in derselben Weise verlaufen, wie nach Gabriel¹⁾ bei der analog gebauten Dibromverbindung. Letztere zerfällt nämlich unter Bildung von Acetol im Sinne der Gleichung:



4. Anlagerung von HBr an das Imid. Johnson und Jones²⁾ geben zwar an, daß *N*-Propenyl-phthalimid nicht die Fähigkeit besitzt, Bromwasserstoff aufzunehmen, doch gelingt der Versuch unter folgenden Bedingungen: Fein gepulvertes Propenyl-phthalimid wird mit Bromwasserstoffsäure, die bei 0° gesättigt ist. 1½ Stdn. geschüttelt. Die anfangs gelbe Substanz ist dabei in eine weiße krystallinische Masse übergegangen. Auf Pulvergaze abgesaugt, dann auf Ton über Natronkalk getrocknet und aus Gasolin umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 89—90°. Nach der Analyse:



liegt ein Additionsprodukt vor, und zwar ist es das.

N- α -Brompropyl-phthalimid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2:\text{N.CH Br.CH}_2.\text{CH}_3$, da das ebenfalls mögliche β -Brompropyl-phthalimid bei 110—111° schmilzt. Die γ -Verbindung schmilzt bei 72—73°.

¹⁾ B. 44, 1914 [1911]. ²⁾ Am. 45, 346.