

Äthylester und die Diacetylverbindungen dieser beiden. Weiterhin finden sich eine Nitro- und eine Dibromsubstitution des Hederagenin-methylesters, sowie drei Dibromsubstitutionsprodukte des Hederagenins, ferner das Säureamid des Hederagenins beschrieben.

3. Das Hederagenin enthält keine Doppelbindungen.

Die Untersuchung wird von dem einen von uns (van der Haar) fortgesetzt.

Utrecht (Holland) und Viterbo (Italien), Oktober 1921.

357. Hans Dersin: Über ein neues Alkamin und einige seiner Derivate.¹⁾

[Aus dem Berliner Univ.-Institut.]

(Eingegangen am 29. September 1921.)

Die von S. Gabriel und Ohle²⁾ beschriebene Darstellung von Amino-alkoholen besteht darin, daß Phthalimid und Alkylendioxyde sich zu Phthalylderivaten dieser Basen addieren, aus denen dann der Säurerest abgespalten wird.

Da nun die Alkylendioxyde aus den Halogenhydrinen meist nur mit Verlust bereitet werden, schien es bequemer, diese Chlorhydrine gleich mit Phthalimid-Kalium umzusetzen. Auf diesem Wege war bereits aus β -Chlor-isopropylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, das β -Oxy-*n*-propylamin³⁾ bereitet worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Geh. Rat Gabriel studierte ich die Methode an zwei weiteren Beispielen.

I. Oxäthyl-phthalimid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Läßt man 1.1 Mol. Äthylen-chlorhydrin auf 1 Mol. Phthalimid-Kalium im Rohr unter 4-stündigem Erhitzen in einem Cumol-Bade einwirken, so entsteht eine gelbliche Masse, aus der durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Essigester Oxyäthyl-phthalimid vom Schmp. 88—89° zu isolieren ist.

II. 2-Methyl-2-oxy-1-phthalimido-propan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$.

Zur Darstellung diente das nach Henry⁴⁾ aus Grignards Reagens und Chlor-aceton oder Chlor-essigester hergestellte Isobutylen-chlorhydrin $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$. Dazu ist zu be-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation, Berlin 1921.

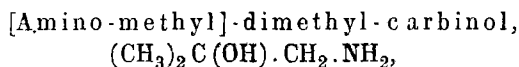
²⁾ B. 50, 819 [1917]. ³⁾ B. 50, 807 [1917]. ⁴⁾ C. r. 142, 494.

merken, daß die Bereitung nur mit CH_3Br , nicht aber mit CH_3J gelang; letzteres ergab nie jodfreie Präparate. Ferner konnte ich nie mehr als 38% erzielen, während Henry 60% angibt. Bei der Herstellung leistet ein mechanisches Rührwerk gute Dienste, da es die Ausbeute wesentlich verbessert und die Reaktionsdauer abkürzt.

Werden äquimolare Mengen Isobutylen-chlorhydrin und Phthalimid-Kalium im Rohr 4 Stdn. im Cumolbade erhitzt und die bräunliche Masse im Soxhlet mit Ligroin (Sdp. 80—120°) extrahiert, so geht das in der Überschrift genannte Imid in Lösung; es schießt aus absol. Alkohol in feinen, rein weißen Nadeln und Blättchen an. Schmp. 106—107°; Ausbeute 60% der Theorie.

Die obige Formulierung, nach welcher der Phthalimidrest am endständigen Kohlenstoff haftet, ist im Hinblick auf die analogen älteren Beobachtungen¹⁾ höchst wahrscheinlich. Denn hier wie dort darf man zur Erklärung der Reaktion die intermediäre Bildung von Alkylenoxyd annehmen.

Da die Ausbeute an obiger Phthalyl-Verbindung mich nicht befriedigte, versuchte ich, denselben Körper durch Einwirkung von Grignard-Reagens auf solche Phthalyl-Verbindungen, welche die Gruppe $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N.CH}_2\text{.CO}$ — bereits enthalten, darzustellen: Zu dem Zwecke wurden Versuche mit Phthalyl-glycinester, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N.CH}_2\text{.COOC}_2\text{H}_5$, mit Acetonyl-phthalimid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N.CH}_2\text{.CO.CH}_3$, und mit Phthalyl-glycyl-chlorid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N.CH}_2\text{.CO.Cl}$, unternommen, aber ohne Erfolg.



entsteht durch 3-stündiges Kochen von 4 g Phthalylkörper mit 100 g 8-proz. H_2SO_4 . Das Amin geht aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit neben etwas Ammoniak über.

Als Nebenprodukt tritt außerdem etwas Isobutyraldehyd, $\{\text{CH}_3\}_2\text{CH.COH}$ auf, welcher durch sein bei 131° schmelzendes *p*-Nitrophenyl-hydrazon identifiziert wurde.

Das alkalische Destillat gibt, mit Salzsäure eingedampft, das Chlorhydrat (70% Ausbeute) und wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Ausfällen mit absol. Äther in außerordentlich hygroskopischen weißen Nadeln vom Schmp. 70—72° erhalten. Die freie Base wird durch festes Kali als aminartig riechendes, höchst wasserlösliches Öl abgeschieden.

Statt ihrer wurden die beiden folgenden Salze analysiert: Das Platinsalz: $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ bildet aus Alkohol stark hygroskopische, lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 172° unter Zersetzung.

¹⁾ B. 50, 823 [1917].

Das Pikrat, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, wurde über das Platinsalz bereitet, indem man nach Ausfällen des Pt mit H_2S völlig eindampfte, den hinterbleibenden Sirup mit der berechneten Menge $n/10$ -Na-Pikrat-Lösung versetzte und freiwillig eindunsten ließ. Es resultierten große, prismatische, schiefwinklige Krystalle, welche von 165 — 175° , je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, schmolzen.

Das Goldsalz bildet leicht lösliche, lange, gelbe Nadeln und Prismen.

N-Phenyl-*N'*-oxyisobutyl-thioharnstoff,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})$,

bildet sich aus Phenylsenföl und der mit NaOH in Freiheit gesetzten Base unter schwachem Erwärmen und fällt nach Abblasen des überschüssigen Senföls beim Ansäuern mit HCl aus. Aus absol. Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 136 — 137° , stellt farblose, feine Nadeln oder Prismen dar und ist schwer löslich in kaltem Alkohol, in Chloroform, Benzol und Chlorkohlenstoff, leicht löslich in heißem Alkohol, in Aceton und Essigäther.

Dieser Thioharnstoff lagert sich in das isomere

5.5 - Dimethyl-2 - anilino-thiazolin, $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{S} \\ \text{CH}_2\text{---N} \end{array} \text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,

um, wenn man ihn mit rauchender HCl 2 Stdn. auf 100° erhitzt und die rötliche Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt; es bildet weiße kurze Prismen und Sterne aus Alkohol vom Schmp. 153 — 154° .

Das Chlorhydrat des 2-Methyl-2-chlor-1-amino-propans, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ entsteht, wenn man 1.4 g Chlorhydrat des Alkamins mit 13 ccm, bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr 1 Stde. auf 100° erhitzt. Die rötliche Flüssigkeit enthält Öltröpfchen (A). Die Lösung gibt, filtriert und eingedampft, eine Krystallmasse, die man in heißem Alkohol löst, mit Tierkohle entfärbt und mit Äther wieder fällt. Sie bildet seidig glänzende Nadeln (0.5 g), die bei 183° unter Zerfall schmelzen, sehr wasserlöslich, aber nicht hygroskopisch sind und leicht von Alkohol und Essigäther, schwer von absol. Äther gelöst werden.

Bei dieser Darstellung der Chlorbase wird das Alkamin teilweise in das Chlorhydrin $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ (Öl A) und Ammoniak gespalten. Die freie ölige Base riecht nach Leim, ihr Pikrat, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, bildet schwer lösliche, lange Nadeln und Tafeln vom Schmp. 159° .

0.5 g Chlorhydrat werden mit 3.5 ccm Rhodankalium-Lösung auf dem Wasserbade mehrmals zur Trockne gedampft und mit absol. Alkohol ausgezogen. Es hinterläßt beim Verdunsten einen Sirup, der mit Na-Pikrat ein Pikrat vom Schmp. 103 — 106° ergibt (0.05 g).

Seine Analyse stimmt auf das 5.5-Dimethyl-2-amino-thiazolin-Pikrat $C(CH_3)_2 \cdot S \cdot C(NH_2) = N - CH_3$, $C_6H_5N_3O_7$.

2-Methyl-2-chlor-1-benzamido-propan,
 $(CH_3)_2 C Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$,

entsteht, wenn man 0.8 g Chlorhydrat mit Benzoylchlorid und kalter Natronlauge schüttelt (0.6 g). Aus Ligroin umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 97—98°

Es geht durch Kochen mit Wasser unter Austritt von HCl in 2-Phenyl-5.5-dimethyl-oxazolin $C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5) : N \cdot CH_2$ über, ein beißend schmeckendes, mit Dampf flüchtiges Öl, das als Pikrat in Nadeln vom Schmp. 198—199° analysiert wurde.

Das Platinsalz der Chlorbase $(CH_3)_2 C Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ stellt oft sechseckige Prismen dar; der Schmp. liegt bei 200°, es ist schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Halogenderivate des Phthalylkörpers.

Das 2-Methyl-2-oxy-1-phthalimido-propan tauscht im Gegensatz zu manchen analogen Phthalylverbindungen die OH-Gruppe gemein leicht schon beim Erwärmen mit Halogenwasserstoff gegen Halogen aus. So wurden gewonnen

2-Methyl-2-chlor-1-phthalimido-propan,
 $(CH_3)_2 C Cl \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$.

1 g Phthalylverbindung wird mit 6 ccm rauch. Salzsäure im Wasserbad 15 Min. erwärmt. Aus der Lösung senkt sich ein bald erstarrendes Öl zu Boden. Aus Alkohol schießt es in zarten Nadelbüscheln vom Schmp. 88—89° an und destilliert unzerlegt bei 4 mm Druck. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Ligroin. Ausbeute 0.6 g (Analyse).

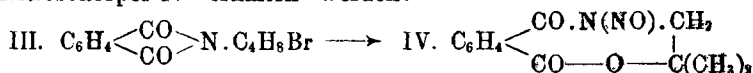
Die entsprechende Jodverbindung $C_{12}H_{12}O_2NJ$ entsteht in analoger Weise aus rauchender Jodwasserstoffsäure, bildet langgestreckte Prismen vom Schmp. 100—101° und ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol, in Schwefelkohlenstoff, Tri- und Tetrachlor-methan, Äther und Aceton und zerfällt bei der Vakuum-Destillation.

Die Bromverbindung $C_{12}H_{12}O_2NBr$ ist im Vakuum destillierbar, hat den Schmp. 97°, ist leicht löslich in Essigester, Benzol, Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Chloroform in flachen Blättchen.

Wie sich nach B. 38, 2405 [1905] aus dem Bromäthyl-phthalimid I durch Behandlung mit Kalilauge, Essigsäure und salpetriger Säure ein Nitrosamin II:



bereiten läßt¹⁾, kann aus dem vorliegenden Bromkörper III ein Nitrosokörper IV erhalten werden:



Zu dem Ende wurden 2 g Bromkörper III mit 1.5 g Ätzkali in 5 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, nach Abkühlung in Wasser mit 1.5 ccm 50-proz. Essigsäure und dann mit 1 g Nitrit versetzt. Es schieden sich spitze Nadeln und Prismen ab, die bei 154° unter Zersetzung schmolzen und leicht löslich in Essigäther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol waren.

Zur Analyse wurde der gesamte Stickstoff gemessen, der durch Kochen mit KOH entweicht. (Vergl. a. a. O.)

Meine Versuche, aus Phthalimid-kalium und Trimethyl-äthylenchlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CHCl}.\text{CH}_3^2)$, bei Temperaturen von 100—250° ein Oxyamyl-phthalimid zu gewinnen, blieben erfolglos; wahrscheinlich tritt kein Alkylenoxyd auf, oder lagert es sich zu schnell in Methyl-isopropyl-keton um.

358. Hans Pringsheim und Walter Persch: Über die Methylierung der „Poly-amylosen“. (Beiträge zur Chemie der Stärke, IV.³⁾)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1921.)

Als »Amylosen« wurden vor Jahren die durch den *Bacillus macerans* aus Stärke gewonnenen, krystallisierten, dextrin-ähnlichen Zucker und deren auf chemischem Wege gewonnene Depolymerisationsprodukte bezeichnet. Nachdem die Eigenart dieser Polysaccharide allgemeine Anerkennung gefunden hat, empfiehlt es sich, die ganze Körperklasse als »Polyamylosen« zusammen-

¹⁾ S. Gabriel, B. 38, 2405 [1905].

²⁾ Bereitet nach Krassuski, C. 1901, I 906.

³⁾ Frühere Mitteilungen: B. 45, 2533 [1912]; 46, 2959 [1913]; 47, 2365 [1914].