

Versuch 16: Harnstoff-Lösung im Dilatometer (E. Berner). 15 g Harnstoff wurden in 80 ccm Wasser gelöst.

Nach	25	35	105	245 Min.
	17.87	17.87	17.87	17.88 mm.

Versuch 17: Acetaldehyd + Wasser im Dilatometer bei 20°. 30 ccm Acetaldehyd wurden in 70 ccm Wasser gelöst.

Nach	15	20	25	30	35	40	45	50 Min.
	18.75	20.12	20.80	21.35	21.72	22.15	22.46	22.73 mm
nach		55	60	65	70 Min.			
		22.96	23.31	23.54	23.75 mm.			

Versuch 18: Äthylalkohol + Wasser im Dilatometer bei 20°. 30 ccm Äthylalkohol wurden in 70 ccm Wasser gelöst und im Vakuum gut ausgekocht.

Nach	19	22	27	37	47 Min.
	18.30	18.44	18.52	18.68	18.80 mm.

Versuch 19. Aceton + Wasser im Dilatometer bei 20°. 30 ccm Aceton wurden in 70 ccm Wasser gelöst. Die Lösung kontrahierte sich so schnell und stark, daß sie für die Messung nicht geeignet war. Man wird daher bei späteren Versuchen weniger Aceton nehmen müssen.

### 342. L. Smith und B. Platon: Kinetische Konstitutionsbestimmungen bei Oxy- und Amino-chlorpropanen.

(Eingegangen am 14. August 1922.)

Es scheint eine allgemeine Ansicht zu sein, daß beim Austausch einer Aminogruppe gegen Hydroxyl durch salpetrige Säure in bekannter Weise die Hydroxylgruppe immer den Platz des Amino-Radikals einnimmt. Davon zeugen, außer den zahlreichen bekannten Fällen, in welchen die genannte Reaktion eigens für Konstitutionsbestimmungen im eigentlichen Sinne benutzt worden ist, vielleicht am meisten die Studien über die Waldensche Umkehrung. Von Untersuchungen der letzten Zeit, welche neue synthetische Methoden auf diese Reaktion gegründet haben, mögen zwei erwähnt werden: Die Darstellung von optisch-aktivem  $\beta$ -Propylenchlorhydrin aus  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin durch Abderhalden und Eichwald<sup>1)</sup> und die Synthese von  $\alpha, \beta$ -Diglyceriden aus acylierten  $\gamma$ -Amino-propylenglykolen durch M. Bergmann und dessen Mitarbeiter<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 51, 1312 [1918].

<sup>2)</sup> M. Bergmann, E. Brand und F. Dreyer, B. 54, 936 [1921].

Daß bei der in Rede stehenden Reaktion jedoch auch Umlagerungen stattfinden können, ist in überzeugender Weise schon mehrfach nachgewiesen worden, so z. B. von Linnemann und V. Meyer<sup>1)</sup>, die gefunden haben, daß bei Einwirkung von salpetriger Säure auf *n*-Propylamin das Produkt zur Hälfte oder mehr aus *i*-Propylalkohol besteht. Allerdings wurde der Propylalkohol unter den von ihnen benutzten Bedingungen nur schwer gebildet, nämlich durch Verdunsten einer Lösung des salpetrigsaurenamins zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes, wobei gleichzeitig auch Propylen entstand. Dem Umstand, daß diese Arbeitsbedingungen von den bei solchen Reaktionen sonst üblichen sehr stark abweichen, hat man wohl als hinreichende Erklärung für die eingetretene Umlagerung gelten lassen.

Bei einigen vorbereitenden Versuchen,  $\beta$ -Propylenchlorhydrin durch Behandlung von  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin mit salpetriger Säure darzustellen<sup>2)</sup>, fand dann der eine von uns, daß statt des erwarteten Chlorhydrins ein Produkt entstand, welches ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Propylenchlorhydrin zu sein schien. Diese Versuche gestatteten allerdings keinen sicheren Schluß betreffs der Frage, inwieweit eine Umlagerung bei der Behandlung desamins mit der salpetrigen Säure stattgefunden hatte. Im Gegenteil war es, gemäß der oben erwähnten Auffassung, eher wahrscheinlich, daß entweder die Konstitution der verwendeten Chloramine fehlerhaft bestimmt worden war — Smith hatte zwei verschiedene synthetische Methoden, Abderhalden eine dritte benutzt — oder daß schon die Einheitlichkeit der Ausgangsmaterialien bezweifelt werden durfte<sup>3)</sup>.

Als wir die Frage zu erneuter Behandlung aufnahmen, bemühten wir uns, so weit möglich, quantitativ zu arbeiten. Es wurde sowohl das  $\beta$ -*n*- wie das  $\beta$ -*i*-Chlorpropylamin<sup>3)</sup> zu der Untersuchung herangezogen und ihre Konstitution in neuer, von präparativen Umsetzungen freier Weise geprüft.

### Darstellung der Chlorpropylamine.

Durch Anlagerung von Phthalimid an Propylenoxyd, Austausch des Hydroxyls im gebildeten [ $\beta$ -Oxy-*n*-propyl]-phthalimid gegen Chlor und Hydrolyse durch Eisessig und rauchende Salzsäure wird nach

<sup>1)</sup> Linnemann, A. 161, 43 [1872], 144, 129 [1876]; V. Meyer, B. 9, 535 [1876].

<sup>2)</sup> L. Smith, Svens Kem. Tidskr. 1921, 75.

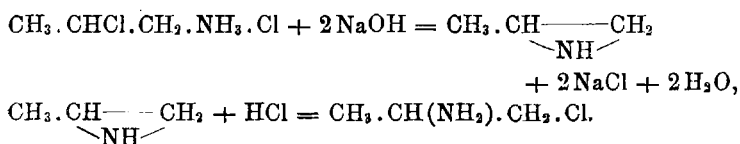
<sup>3)</sup> Das *i*-Propylamin ist nach dem Schema beziffert:  $\begin{matrix} (\beta) & \text{CH}_3 \\ (\beta') & \text{CH}_3 \end{matrix} > \overset{\alpha}{\text{CH}} \cdot \text{NH}_2$ ; vergl. »Literatur-Register der Organischen Chemie«, Bd. III. (1914/15), S. (11).

Gabriel<sup>1)</sup>  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin,  $\text{CH}_3\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ , gebildet<sup>2)</sup>. Der Konstitutionsbeweis wurde durch verschiedene Umsetzungen der so gewonnenen Base erbracht.

Das nach dieser Methode erhaltene salzsaure Salz schmolz scharf bei 179° (korr.). Gabriel gibt zwar 183.5—186° an; da wir aber das Salz mehrmals nach dieser Methode dargestellt und immer nur ersteren Schmelzpunkt erreicht haben, der sich auch bei erneutem Umkrystallisieren nicht änderte, so haben wir keine Veranlassung, die Einheitlichkeit unseres Präparates zu bezweifeln, um so weniger, als wir beim Arbeiten nach einer anderen Methode zu demselben Resultat gelangt sind.

Große Mengen  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin lassen sich leichter durch Hydrolyse von Allylsenöl mit Salzsäure darstellen<sup>3)</sup>. Nachdem wir für die Reindarstellung des Amins nach dieser Methode ein zweckmäßiges Verfahren ausgearbeitet hatten, ist es uns gelungen, größere Quantitäten reinen  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin-Hydrochlorids (Schmp. 178°, scharf) zu erhalten, dessen Einheitlichkeit außerdem durch die quantitative Überführung in das Pikrat vom Schmp. 154° bewiesen wurde<sup>4)</sup>. Dieses Präparat haben wir teils als Hydrochlorid (bei einer Temperatur von 30—50°), teils als Tartrat<sup>5)</sup> (bei 12°) nach Abderhalden und Eichwald diazotiert, welche in dieser Weise ihr aktives  $\beta$ -Chlor-propanol dargestellt haben.

Das isomere  $\beta$ -Chlor-*i*-propylamin wurde unter Benutzung der folgenden Reaktionen<sup>6)</sup> bereitet:



Während das chlorwasserstoffsaurer Salz des  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamins in völlig reinem Zustande von der Feuchtigkeit der Luft nicht beeinflusst wird, ist das analoge Salz des Isomeren sehr hygroskopisch und seine Reinheit daher sehr schwer zu kontrollieren. Wir führten daher das Hydrochlorid des  $\beta$ -Chlor-*i*-propylamins in das Pikrat

<sup>1)</sup> Gabriel und Ohle, B. 50, 810 [1917].

<sup>2)</sup> Eine andere, auch von Gabriel herrührende Methode ist von Smith in der erwähnten Abhandlung früher ebenfalls benutzt worden. Sie erwies sich indessen als sehr zeitraubend und in bezug auf die Ausbeute sehr unbefriedigend.

<sup>3)</sup> Abderhalden und Eichwald, l. c.    <sup>4)</sup> Gabriel und Ohle, l. c.

<sup>5)</sup> jedoch racemisches!

<sup>6)</sup> Gabriel und Hirsch, B. 29, 2750 [1896]; vergl. Gabriel und Ohle, B. 50, 316 [1917].

(Schmp. 146°)<sup>1)</sup> über. Vor der Behandlung mit Nitrit wurde dann die Pikrinsäure durch Salzsäure wieder abgeschieden.

Die Überführung der Chlor-propylamine in Propylenchlorhydrine geschah in schwach saurer Lösung und — im Gegensatz zu den erwähnten Versuchen von Linnemann und V. Meyer — in verdünnter Lösung bei mäßiger Temperatur (höchstens 50°, in der Regel 30–50°). Das Tartrat des  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamins haben wir außerdem bei 12° diazotiert, teils um in ungefährer Übereinstimmung mit Abderhalden zu arbeiten, teils um eine möglicherweise vorhandene Temperatureinwirkung auf die Konstitution des entstandenen Chlorhydrins aufzufinden.

Die resultierenden Chlorhydrine haben wir leicht in völlig reinem Zustand erhalten können, was wir nach allen Seiten hin geprüft haben. Sie waren im besonderen frei von Aldehyd (vergl. die nächste Abteilung). Abderhalden dagegen hat in seinen Präparaten immer zu wenig Chlor gefunden, weil er, wie wir glauben, nicht genügend energisch getrocknet hat (vergl. unser erstes Präparat, welches nicht so gut getrocknet war).

#### Konstitution der Chlorhydrine:

Die Konstitutionsbestimmung ist durch Ermittlung der Geschwindigkeit ausgeführt worden, mit welcher die Chlorhydrin-Gemische durch Baryt zersetzt werden — eine Methode, die, wie der eine von uns gezeigt hat<sup>2)</sup>, bei diesen Substanzen nicht nur die einfachste, sondern auch die beste ist.

Für  $\alpha$ -Propylenchlorhydrin,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ , ist der bimolekulare Geschwindigkeits-Koeffizient bei der Zeit  $t = 0^3$ )  $k_0 = 14.3$ , für  $\beta$ -Propylenchlorhydrin,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , dürfte der entsprechende Wert bei etwa 4 liegen, wie wir dies weiter unten wahrscheinlich machen werden.

Die Koeffizienten einer Mischung der beiden Isomeren liegen zwischen diesen Grenzen und zeigen eine starke Abnahme mit zunehmendem Grade der Zersetzung. Für ein bestimmtes Gemisch ist in einem gewissen Augenblicke der Geschwindigkeitskoeffizient nur abhängig von dem Verhältnis zwischen den in demselben Augenblick noch vorhandenen Mengen der Isomeren, d. h. von der prozentischen Totalzersetzung. Der »Koeffizient in einem bestimmten

<sup>1)</sup> Durch diesen Schmp. wird die letztere Angabe Gabriels bestätigt.

<sup>2)</sup> L. Smith, Ph. Ch. 93, 59 [1918].

<sup>3)</sup> Der Koeffizient nimmt mit der Zeit ein wenig ab, was vielleicht einer Spur der Isomeren zuzuschreiben ist.

Augenblick\* wird (für die Zeit  $\frac{t_1 + t_2}{2}$ ) hinreichend genau angegeben durch den Koeffizienten<sup>1)</sup>:

$$C = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{x_2 - x_1}{(a - x_2)(a - x_1)}.$$

Qualitativ wird somit ein Vergleich zwischen den Chlorhydrin-Gemischen am einfachsten an den Kurven bewerkstelligt, welche für die Gemische den Zusammenhang zwischen C und der prozentischen Zersetzung ( $100 \cdot \frac{x}{a}$ )<sup>2)</sup> darstellen. Siehe Fig. 1, in welcher darstellt:

Kurve I:  $\alpha$ -Propylchlorhydrin<sup>3)</sup>;

» II: Chlorhydrin aus  $\beta$ -Chlor-*i*-propylamin;

» III: » »  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin (nach Gabriel);

» IV: » » » (Hydrochlorid nach Abderhalden);

» V: Chlorhydrin aus  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin (Tartrat nach Abderhalden).

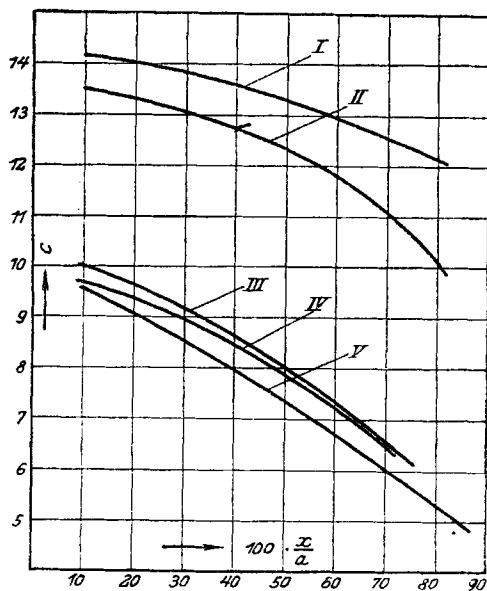


Fig. 1.

<sup>1)</sup> a = Anfangskonzentration des Alkalis und Chlorhydrins, x = zersetzte Menge in Gramm-Äquiv./Liter.

<sup>2)</sup> Die Werte von  $\frac{x}{a}$  für die Zeiten  $\frac{t_1 + t_2}{2}$  sind durch graphische Interpolation berechnet.

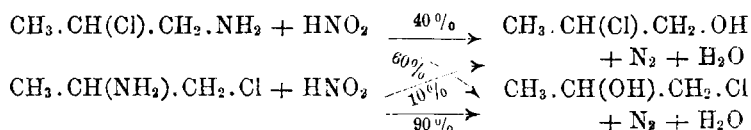
<sup>3)</sup> L. Smith, Pb. Ch. 93, 59 [1918].

Man erkennt leicht, daß das durch Diazotieren dargestellte  $\alpha$ -Isomere zwar beinahe rein ist, daß dabei aber doch eine merkbare Umlagerung eingetreten ist. Die Kurven III, IV und V liegen parallel und fallen beinahe zusammen, wobei jedoch V, entsprechend der Reaktion bei niedrigerer Temperatur, etwas mehr abweicht als den Versuchsfehlern entspricht. Eine Erhöhung der Temperatur begünstigt somit ein wenig die Umlagerung. Die Richtung der Kurven zeigt an, daß die beiden Isomeren in nicht allzu verschiedenen Mengenverhältnissen vorhanden sind. Diese qualitativen Resultate sind ganz sicher.

Man kann auch den Versuch machen, sich eine ungefähre Vorstellung von der quantitativen Zusammensetzung der Gemische zu bilden. Hierfür ist zunächst die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten beider Chlorhydrine<sup>1)</sup> nötig. Durch Extrapolation der Kurve resultiert der Schlußwert  $c = 3.8$ <sup>2)</sup>, in welchem wir den ungefähren Wert für den Koeffizienten des  $\beta$ -Chlorhydrins annehmen (siehe die Bemerkung weiter unten). Aus den beiden Koeffizienten der Chlorhydrine und den empirisch ermittelten Koeffizienten der Gemische für  $t = 0$  wird dann der Prozentgehalt der Chlorhydrine nach der Mischungsrechnung ermittelt.

Die Kurve II gibt  $C_0 =$  etwa 13.6, entspr. 90—95 %  $\alpha$ -Verbindung; die Kurve V gibt  $C_0 = 10.0$ , entspr. 60 %  $\alpha$ -Verbindung (III und IV führen natürlich zu etwa demselben Resultat).

In Formeln kann man diese Ergebnisse übersichtlich wie folgt zum Ausdruck bringen:



unter den angegebenen Bedingungen. Das Resultat zeigt soweit eine Analogie mit der oben erwähnten Umlagerung bei der Reaktion mit den einfachen Propylaminen selbst, als auch dort Umlagerung zu etwa 50 % eintrat, wenn sich die Aminogruppe in der  $\alpha$ -(End-)Stellung der Kohlenstoffkette befindet. Beim  $i$ -Propylamin dagegen konnte keine Umlagerung konstatiert werden.

Bemerkung: Der eine von uns (Smith) hatte früher für den Koeffizienten des  $\beta$ -Isomeren einen kleineren Wert wahrscheinlich gemacht; er war

<sup>1)</sup> siehe auch L. Smith, Quantitative kinetische Analyse bei bimolekularen Reaktionen, Ph. Ch. 95, 66 [1920].

<sup>2)</sup> Ungefähr derselbe Wert ergibt sich aus III und IV, sowie aus dem unten erwähnten Gemisch (aus Propylenglykol und Chlorwasserstoff).

dabei von einem Chlorhydrin-Gemisch ausgegangen, das aus Schwefelchlorür und Propylenglykol dargestellt worden war — eine Methode, welche immer für zuverlässig, ja sogar für die beste gehalten worden ist. Das Präparat hatte auch sehr gute Analysenzahlen gegeben.

W. Evans<sup>1)</sup> hat Propylenchlorhydrin-Gemische mit sehr niedriger Zersetzungsgeschwindigkeit aus Propylenglykol und Chlorwasserstoff bei 100° erhalten. Aus einem nach dieser Methode dargestellten Chlorhydrin konnten wir Fraktionen (Sdp. 125—127°) isolieren, welche schnell braune Farbe annahmen und mit Fuchsin-schwefliger Säure deutliche Aldehyd-Reaktion gaben. Nach einigen Fraktionierungen jedoch ließ sich auch hier ein Gemisch reiner Chlorhydrine isolieren mit Zersetzungskoeffizienten, welche wie diejenigen der Chlorhydrine aus den Chlor-propylaminen den Schlußwert  $C =$  etwa 4 gaben<sup>2)</sup>. Der Aldehyd war möglicherweise der  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd (Sdp. 125—130°), welcher von Alkalien schwer zersetzt wird. Wir haben das mit Hilfe von Schwefelchlorür bereitete Propylenchlorhydrin keiner besonderen Untersuchung unterzogen; auch das Propylenglykol des Handels enthält möglicherweise schwer zu entdeckende Verunreinigungen. Die Bildung von  $[\beta$ -Oxy-äthyl]-phthalimid (siehe »Beschreibung der Versuche«) deutet auf Äthylen-glykol hin. Von einigem Interesse ist, daß die Gegenwart von Aldehyden in diesen Chlorhydrinen zuerst durch die kinetische Analyse dargetan worden ist.

#### Konstitution der Chlor-propylamine.

Obschon man aus den Konstitutionen der dargestellten Chlorhydrine mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit schließen durfte, daß dasjenige Amin, welches mehr als 90%  $\alpha$ -Chlorhydrin gibt, sein Chlor in  $\alpha$ -(End-)Stellung der Kette haben muß, wie dies Gabriel auch richtig angenommen hat, so haben wir es doch für wünschenswert gehalten, die Konstitution der Chlor-propylamine noch auf einem von der Darstellungsmethode unabhängigen Wege zu ermitteln. Dies geschah durch Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit mit Baryt. Hierbei wurden die Pikrate benutzt und der Verlauf der Reaktionen durch Chlorbestimmungen nach Volhard verfolgt.

$\beta$ -Chlor-*i*-propylamin gab bei 25° die Konstante 0.50, während  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin sich sehr viel langsamer zersetzte:  $k = 0.067$  (siehe die Tabellen 5 und 6). Da die Reaktion zwischen Chlor-aminen und Alkali viele Berührungspunkte mit der Reaktion zwischen Chlorhydrinen und Alkali zeigt, ist man berechtigt anzunehmen, daß dasjenige Amin, welches am schnellsten zersetzt wird, das Chlor in  $\alpha$ -(End-)Stellung der Kette haben wird.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 7, 351 [1891].

<sup>2)</sup> Rein sterisch ist es wahrscheinlich, daß der » $\beta$ -Koeffizient« ziemlich erheblich größer sein sollte als derjenige des  $\beta$ -Glycerinchlorhydrins (0.85), da die beiden  $\alpha$ -Koeffizienten etwa gleich sind.

## Diskussion der Resultate.

Wir haben gezeigt, daß eine bedeutende Umlagerung stattfinden kann, wenn eine Aminoverbindung durch salpetrige Säure in eine Oxyverbindung verwandelt wird, auch wenn diese Reaktion sich bei niedriger Temperatur vollzieht. Die Umlagerungstendenz war am größten bei der  $\alpha$ -Aminoverbindung. Die Reaktion einer aliphatischen Aminoverbindung mit salpetriger Säure darf daher nicht als allgemeine Methode zu Konstitutionsbestimmungen benutzt werden.

Das aktive » $\beta$ -Propylenchlorhydrin« Abderhaldens muß ein Gemisch etwa gleicher Teile  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung sein, von welchen wohl das  $\alpha$ -Isomere inaktiv sein dürfte. Dann müßte aber auch sein Propylenoxyd resp. Propylenglykol teilweise inaktiv sein.

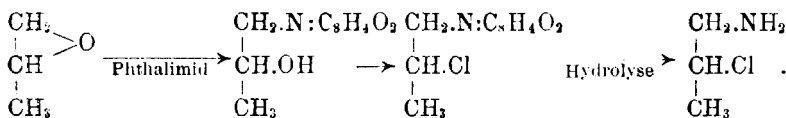
Die eingangs erwähnte Methode Bergmanns ruht nach diesen Befunden auf unsicherem Grunde. Denn daß Bergmann aus seinem öligen, aktiven  $\alpha, \beta$ -Dibenzoyl-glycerin ein krystallisiertes, aktives  $p$ -Nitro-benzoyl-Derivat hat darstellen können, beweist, da die Überführung keine quantitative war, ja nicht, daß das Öl nicht doch aus zwei Isomeren bestand, von welchen nur das eine aktiv sein könnte.

Um die Möglichkeit einer Umlagerung bei den einfachen Propylaminen zu erklären, hat V. Meyer die Hypothese aufgestellt, daß als Zwischenglied gebildetes Propylen in statu nascendi Wasser addiert: Hier müßte ein analoger Erklärungsversuch eine Addition von Hypochlorit an Propylen voraussetzen, was zwar noch mehr hypothetisch erscheint, aber doch nicht als unmöglich bezeichnet werden darf. Ebenso wahrscheinlich wäre es indessen, sich Propylenoxyd als Zwischenprodukt zu denken, welches dann Chlorwasserstoff addieren müßte.

## Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Diazotierung des  $\beta$ -Chlor- $n$ -propylamins.

Die Synthese nach Gabriel und Ohle verläuft in folgenden Stufen:



Das Phthalimid-Derivat wurde aus Benzol umkrystallisiert, das wir für viel geeigneter als Alkohol (Gabriel) befanden. Die zuerst erhaltenen Krystalle erwiesen sich indessen als ein Gemisch von kleinen Warzen mit überwiegenden Mengen (etwa 75 % der Gesamtmenge) größerer, prismatischer Krystalle. Versuche, die beiden Krystallformen durch Umkrystallisieren zu trennen, mißlangen; die größeren Krystalle wurden deshalb ausgelesen und beide Sorten für



sich gelöst. Nach einigen Krystallisationen zeigten die Prismen den Schmp.  $88^{\circ}$  (korr., scharf; Gabriel und Ohle geben etwas verschiedene Schmp. an:  $90-91^{\circ}$  und  $88-89^{\circ}$ ). Die Warzen gingen nach einigen Umkrystallisationen in dünne, glänzende Blättchen vom Schmp.  $129.5^{\circ}$  (korr.) über.

Wie die Analysen zeigen, bestehen die Warzen bezw. Blättchen aus *N*-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-phthalimid,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ .

0.1982 g Sbst.: 0.4551 g  $\text{CO}_2$ , 0.0848 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1082 g Sbst. (nach Kjeldahl):  $\text{H}_3\text{N}$  entspr. 4.97 ccm und 0.1278 g Sbst.  $\text{H}_3\text{N}$  entspr. 5.88 ccm 0.1146-n. NaOH.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$  (191.1). Ber. C 62.82, H 4.75, N 7.33.

Gef. „ 62.64, „ 4.78, „ 7.37, 7.39.

Das Molegewicht wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt, wobei die Werte 195.0, 191.8 und 191.9 gefunden wurden (ber. 191.1).

Für das [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-phthalimid, das früher auf verschiedenen Wegen dargestellt worden ist<sup>1)</sup>, wird der Schmp.  $126-127.5^{\circ}$  angegeben. Die Eigenschaften unseres Körpers stimmen mit den für diese Verbindung angegebenen gut überein.

Das *N*-[ $\beta$ -Oxy-*n*-propyl]-phthalimid — die oben erwähnten Prismen — wurde in das entsprechende Chlorid verwandelt und letzteres nach passender Reinigung (z. B. durch Vakuum-Destillation: Sdp.<sub>10</sub>  $183-184^{\circ}$ ) aus warmem Alkohol umkrystallisiert (Schmp.  $97.5-98^{\circ}$ , korr.; Gabriel gibt für diese Substanz  $100-102^{\circ}$  an).

18 g *N*-[ $\beta$ -Chlor-*n*-propyl]-phthalimid wurden dann hydrolysiert; die von Säuren, Ammoniumsalzen usw. befreiten Krystalle des Reaktionsprodukts wurden in warmem Alkohol gelöst und mit Essigäther wieder ausgefällt (Versuche, mit Aceton nach Gabriel zu fällen, gaben ein negatives Resultat). Nach mehrmaligem Fällen wurde für das  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin-Hydrochlorid der Schmp.  $179^{\circ}$  (korr.) erhalten; Gabriel gibt  $183.5-186^{\circ}$  an.

0.1342 g Sbst. verbrauchten 10.25 ccm 0.1007-n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{NCl}$ ,  $\text{HCl}$  (130.0). Ber. ionogen. Chlor 27.27. Gef. ionogen. Chlor 27.29.

Für die Behandlung mit Nitrit wurden 4 g des Hydrochlorids der Base in 30 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumnitrit versetzt, wonach das Gemisch mit 3 Tropfen verd. Salzsäure sauer gemacht und auf  $50^{\circ}$  erwärmt wurde. Das nach  $\frac{1}{2}$  Stde. gebildete Gas betrug etwa 745 ccm (unkorr.), während sich theoretisch 740 ccm (feucht,  $18^{\circ}$ ) berechnen. Die qualitative Prüfung mit Bromwasser auf ungesättigte Gase gab ein negatives Resultat.

<sup>1)</sup> B. 21, 571 [1888]; 29, 2530 [1896]; 50, 820 [1917].

Das Reaktionsgemisch wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und 2 Stdn. im Extraktionsapparat extrahiert. Der Extrakt wurde 5 Stdn. mit Natriumsulfat geschüttelt. Bei der Destillation gingen bis 90° wenige Tropfen einer Flüssigkeit mit Aldehydgeruch über. Von 90° stieg das Thermometer, ohne daß etwas überdestillierte, bis auf 126°; zwischen 126—132° wurden dann 1.2 g einer farblosen, neutral reagierenden Flüssigkeit erhalten.

0.1035 g Sbst. verbrauchten nach Zersetzung mit Alkali 9.44 ccm 0.1088-n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OCl}$  (94.5). Ber. Cl 37.52. Gef. Cl 37.05.

Mit dem nach den kinetischen Bestimmungen verbliebenen kleinen Rückstande wurde eine Kontrollanalyse gemacht, wobei wiederum (wie oben) ein etwas zu niedriger Gehalt an Chlor gefunden wurde (wahrscheinlich ist Trocknen mit Natriumsulfat nicht genügend; siehe unten). Die Zersetzungsgeschwindigkeit findet sich weiter unten in Tabelle 1.

Größere Mengen  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin wurden nach Abdampfen und Eichwald erhalten. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus warmem Aceton umkrystallisiert, bis sich der Schmp. 178° nicht mehr merklich erhöhte.

0.1016 g Sbst. verbrauchten 7.17 ccm und 0.1051 g Sbst. nach Zersetzung 14.81 ccm 0.1088-n.  $\text{AgNO}_3$ .

Ber. ionogen. Cl 27.27. Gef. ionogen. Cl 27.38.

» Gesamt- » 54.55. » Gesamt- » 54.37.

Die Substanz konnte quantitativ in das bei 154° schmelzende Pikrat übergeführt werden, was ihre Reinheit noch weiter beweist.

20 g Substanz wurden in 150 ccm Wasser gelöst, in welchem 1 ccm verd. Salzsäure enthalten war. Zu dieser Lösung wurden langsam 14 g Kaliumnitrit (93.7-proz.), in 50 ccm Wasser gelöst, zugeköpfelt. Reaktionstemperatur 30—50°, Dauer 1 Stde. Das Gemisch wurde während der Reaktion mit noch 1.5 ccm verd. Salzsäure versetzt. Nach ihrer Beendigung wurde ein wenig Harnstoff zugefügt, wie bereits erwähnt extrahiert usw. Schließlich wurde über Pottasche getrocknet. Das Chlorhydrin ging zwischen 128—129.5° über (5 g<sup>1)</sup>, neutral, farblos); es wurde mit der Zeit nicht braun und gab keine Aldehydreaktion<sup>2)</sup>.

0.1764 g Sbst.: 0.2479 g  $\text{CO}_2$ , 0.1187 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1135 g Sbst. verbrauchten nach Zersetzung 10.97 ccm 0.1088-n.  $\text{AgNO}_3$ . — 0.0930 g Sbst. verbrauchten nach Zersetzung 9.03 ccm 0.1088-n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OCl}$  (94.5). Ber. C 38.08, H 7.46, Cl 37.52.

Gef. » 38.34, » 7.52, » 37.30, 37.46.

<sup>1)</sup> Daß die Ausbeuten so klein ausfallen, ist sicher Verlusten bei der Destillation und Extraktion zuzuschreiben.

<sup>2)</sup> Diese Prüfung wurde nicht sogleich gemacht.

Spez. Gew.  $d_4^{20} = 1.1055$  und Brechungsindex  $n_D^{20} = 1.434$ ; dies gibt eine Molrefraktion = 22.27, während sich aus den Atomrefraktionen 22.45 berechnen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist aus Tabelle 2 zu ersehen.

#### Darstellung und Diazotierung von $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin-Tartrat.

19.5 g Chlorid von den oben angegebenen Eigenschaften wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit Äther überschichtet. Unter intensivem Rühren wurde dann die äquivalente Menge Natriumhydroxyd (in 25 ccm Wasser) in die wäßrige Lösung eingetropft. Der Äther wurde abgeschieden, die wäßrige Lösung extrahiert und schließlich die ätherischen Lösungen — mit Alkohol vermischt — mit 22.5 g Weinsäure, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Das ausgeschiedene Salz wurde unter mehrmaligem Zerreiben im Vakuum-Exsiccator von den Lösungsmitteln befreit.

Das getrocknete Salz (30 g = 0.123 Mol) wurde zu 125 ccm gelöst und tropfenweise mit 11.2 g 93.7-proz. Kaliumnitrit (in 25 ccm Wasser) versetzt, wobei das Reaktionsgemisch die ganze Zeit ( $\frac{3}{4}$  Stdn.) mit wenig verd. Salzsäure deutlich sauer gehalten wurde<sup>1)</sup>. Temperatur etwa 12°. Nach dem Abfiltrieren des Kaliumtartrats war die Behandlung wie im vorigen Versuche. Produkt: 4 g Chlorhydrin vom Sdp. 128—129°, farblos, neutral.

0.1181 g Sbst. verbrauchten nach Zersetzung 11.44 ccm 0.1088-n. AgNO<sub>3</sub>.  
— 0.1926 g Sbst. verbrauchten nach Zersetzung 18.74 ccm 0.1088-n. AgNO<sub>3</sub>.  
C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OCl (94.5). Ber. Cl 37.52. Gef. Cl 37.88, 37.54.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit siehe in Tabelle 3.

#### Darstellung und Diazotierung von $\beta$ -Chlor-*i*-propylamin<sup>2)</sup>.

52 g  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin-Salz und 40 g Natriumhydroxyd wurden in 400 ccm Wasser gelöst. Die Lösung blieb über Nacht stehen und wurde dann 1 Stde. auf 50° erwärmt, wonach das freigemachte Imin mit Wasserdampf in Salzsäure hineindestilliert wurde. Das Destillat wurde zweimal mit konz. Salzsäure eingedampft und die entstandene Krystallmasse mit warmer Natriumpikrat-Lösung übergossen. Das erhaltene  $\beta$ -Chlor-*i*-propylamin-Pikrat (45 g nach dem Umkrystallisieren) schmolz bei 146°<sup>2)</sup>.

0.3210 g Pikrat verbrauchten nach Zersetzung 9.10 ccm 0.1089-n. AgNO<sub>3</sub>.  
Ber. Cl 10.99. Gef. Cl. 10.96.

40 g dieses Pikrats wurden mit 120 ccm 2-n. Salzsäure 1 Stde. geschüttelt. Die Pikrinsäure wurde abfiltriert und ausgewaschen, die

<sup>1)</sup> wie bei den anderen Versuchen. <sup>2)</sup> B. 29, 2750 [1896]; 50, 814 [1917].

saurer Lösung zuerst mit wenig Äther extrahiert, dann neutralisiert und schließlich mit 20 ccm 1-n. Salzsäure nochmals sauer gemacht.

Diese Lösung von salzsaurem  $\beta$ -Chlor-*i*-propylamin wurde dann langsam mit 11.3 g Kaliumnitrit in 50 ccm Wasser versetzt. Die Reaktionstemperatur war 40–50°, Dauer 1 Stde. Weiter wurde dann wie oben verfahren. Bei 126° gingen 2.3 g Chlorhydrin (neutral, farblos) über.

0.2167 g Sbst.: 0.3012 g CO<sub>2</sub>, 0.1457 g H<sub>2</sub>O. — 0.1046 g Sbst. verbrauchten nach Zersetzung 10.14 ccm 0.1089-n. AgNO<sub>3</sub>. — 0.1148 g Sbst. verbrauchten nach Zersetzung 11.06 ccm 0.1089-n. AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OCl (94.5). Ber. C 38.08, H 7.46, Cl 37.52.

Gef. » 37.92, » 7.52, » 37.44, 37.20.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit ersieht man aus Tabelle 4.

### Zersetzungstabellen.

In den Tabellen bedeuten: t Zeit in Minuten, a Anfangskonzentration von Chlorhydrin und Alkali (Baryt), x verbr. Menge in Gramm-Äquiv./l, c ist der Koeffizient nach oben gegebener Formel.

Die Volumina der Lösungen sind überall 70–80 ccm; Temperatur 25.0°. Die Bestimmungen sind für jede Tabelle mit zwei Chlorhydrin-Lösungen gemacht worden, die unabhängig voneinander dargestellt waren.

#### Chlorhydrine.

Tabelle 1.

a = 0.01314.

t	x	$\frac{100x}{a}$	c
2	0.00274	21	10.03
4	0.00438	33	9.00
7	0.00594	45	8.55
12	0.00742	57	7.87
21.25	0.00888	67	7.20
35	0.00993	76	6.34

Tabelle 2.

a = 0.01483.

t	x	$\frac{100x}{a}$	c
2	0.00330	22	9.56
4.5	0.00564	38	8.75
7	0.00714	48	8.39
10	0.00832	56	7.75
25	0.01089	73	6.55

Tabelle 3.

a = 0.01459.

t	x	$\frac{100x}{a}$	c
1.5	0.00251	17	9.53
2	0.00313	21	8.90
6	0.00625	43	8.16
13	0.00881	61	7.59
22	0.01024	70	6.15
35	0.01132	78	5.78
65	0.01241	85	5.10

Tabelle 4.

a = 0.01266.

t	x	$\frac{100x}{a}$	c
1.5	0.00255	20	13.3 <sup>1)</sup>
4	0.00501	40	12.7
7	0.00676	53	12.9
10	0.00775	61	11.4
15	0.00887	70	12.0
25	0.00989	78	9.7
45	0.01087	86	9.9

<sup>1)</sup> Die Fehler sind in dieser Tabelle aus nicht bekannter Ursache größer als in den übrigen. Doch ist die Lage der Kurve II (Fig. 1) ziemlich gut bestimmt. Jedenfalls werden die Fehler in den c-Werten bei, wie es hier der Fall ist, sehr nahe beieinander liegenden x-Werten leicht verhältnismäßig groß.

## Chlor-propylamine.

Tabelle 5.

 $\beta$ -Chlor-*i*-propylamin-Pikrat  
 $a = 0.01030$ ;  $b = 0.03280$ 

t	x	$\frac{100 x}{a}$	k
20	0.00261	25	0.466
30	0.00379	37	0.498
45	0.00511	49	0.508
75	0.00685	66	0.510
120	0.00828	80	0.496
Mittel			0.496

Tabelle 6.

 $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin-Pikrat  
 $a = 0.01030$ ;  $b = 0.03280$ .

t	x	$\frac{100 x}{a}$	k
(110	0.00186	18	0.0570)
270	0.00428	42	0.0655
420	0.00582	57	0.0673
740	0.00785	76	0.0698
Mittel			0.0675

Der Koeffizient  $k$  ist von  $t = 0$  nach bekannter Formel ( $b = \text{Konzentration des Alkalis}$ ) berechnet. Die Koeffizienten wachsen ein wenig mit der Zeit, obgleich wir, um starke Änderungen der Hydroxyl-ionen-Konzentration zu vermeiden, einen starken Überschuß an Alkali benutzt haben. Es ist deshalb vielleicht nicht berechtigt, einen Mittelwert zu nehmen.

Analyse des  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin-Pikrats: 0.3260 g Sbst. verbrauchten nach Zersetzung 9.32 ccm 0.1089-*n*.  $\text{AgNO}_3$ .

Ber. Cl 10.99. Gef. Cl 11.04.

Schmp. 154°. Das isomere Pikrat schmilzt bei 146°.

Lund, Dezember 1921.

### 343. C. Mannich und W. Brose: Über die Aceton-Verbindung des Anhydro-enneaheptits. Ein Beitrag zur Kenntnis der Aceton-Verbindungen mehrwertiger Alkohole.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 28. August 1922.)

Durch Kondensation von Aceton und Formaldehyd unter dem Einfluß von Kalk hat Tollens eine Verbindung erhalten, die er von dem Enneaheptit (I.),  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_7$ , ableitet und die er, da sie 1 Mol. Wasser weniger enthält, Anhydro-enneaheptit genannt hat<sup>1)</sup>. Über die Art des Wasser-Austritts hat Tollens eine Ansicht nicht geäußert; am wahrscheinlichsten ist, daß der Wasser-Austritt unter Bildung eines hydrierten Pyranringes (II.) erfolgt.

Bei einer Nacharbeitung des Versuches, bei der wir von der Vorschrift von Tollens nur insofern abwichen, als wir den gelösten Kalk statt mit Oxalsäure durch einen kleinen Überschuß

<sup>1)</sup> B. 27, 1089 [1894].