

96. S. Gabriel: Ueber einige Derivate des Aethylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLXXXVIII.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Das Ausgangsmaterial für die im Folgenden beschriebenen Versuche bildet eine Substanz, welche bei der Einwirkung von Phtalimidkalium auf Aethylenbromid neben dem Aethylendiphtalimid $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C_8H_4O_2$ entsteht und in einer früheren Abhandlung ¹⁾ unter dem Namen Bromäthylphtalimid, $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ bereits erwähnt worden ist. Diese Verbindung ist inzwischen in grösseren Mengen und auf bequemerem Wege als zuvor bereitet worden; es empfiehlt sich daher, zunächst die veränderte

I. Darstellung des Bromäthylphtalimids

zu schildern. Gelegentlich der Wiederholung der früheren Versuche hat sich gezeigt, dass die Reaction zwischen Phtalimidkalium und Aethylenbromid bereits weit unter 200° und sogar in offenen Gefässen vorgenommen werden kann. Man verfährt deshalb zweckmässig wie folgt. 150 g Phtalimidkalium werden mit 180 g Aethylenbromid in einem Kolben durch Schütteln vermischt und dann nach Anbringung eines Luftkühlrohres im Oelbade so stark (auf ca. 150°) erhitzt, dass das Aethylenbromid in lebhaftes Sieden geräth. Nach Verlauf einiger Stunden (3—6) erscheint kein Bromid mehr im Kühlrohr. Man schüttelt nun den Kolbeninhalt, welcher besonders an den unteren Stellen syrupös geworden ist und nur in den mittleren Stellen noch Blättchen des angewandten Kalisalzes erkennen lässt, tüchtig durcheinander, senkt den Kolben alsdann von Neuem in das Oelbad und erhitzt weiter (ca. 1 Stunde), bis die Reaktionsmasse einen ganz gleichmässigen, bräunlichgelben, zähflüssigen Syrup bildet. Letzterer erstarrt unterhalb 80° zu einem steinharten, krystallinischen Kuchen. Man vermischt ihn jedoch, ehe er fest wird, mit ca. $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ L heissem Alkohol und kocht die Masse in demselben Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange, bis in der Flüssigkeit nicht mehr gröbere Stücke sondern nur ein gleichmässiges, gelbliches Pulver wahrzunehmen ist. Letzteres — es besteht aus Aethylendiphtalimid (ca. 34 g) und Bromkalium — wird heiss abfiltrirt, und das Filtrat auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, wobei ein bräunliches, von Krystallen durchsetztes Oel (ca. 150 g) hinterbleibt, welches unterhalb 80° zu einem harten Kuchen erstarrt und im Wesentlichen aus Bromäthylphtalimid vermischt mit etwas Aethylendiphtalimid besteht. Um die Diphtalylverbindung fast vollständig zu entfernen, genügt es, das

¹⁾ Diese Berichte XX, 2226.

gepulverte Product mit ca. 200 ccm Schwefelkohlenstoff aufzukochen und abzufiltriren. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten ca. 90 g Bromäthylphtalimid ab, welches zwar noch geringe Mengen der Diphthalylverbindung enthält, aber für die im folgenden beschriebenen Versuche hinreichend rein ist. Die Mutterlauge liefert noch etwa 15 g der nämlichen Bromverbindung.

1. Spaltung des Bromäthylphtalimids durch Bromwasserstoff.

Anfänglich wurde die Spaltung der Bromverbindung in Phtalsäure und Base in derselben Weise vorgenommen, wie es bei anderen substituirten Phtalimiden in der eingangs citirten Arbeit angegeben worden ist, d. h. durch Digestion mit rauchender Salzsäure bei 200°. Es zeigte sich jedoch, dass im vorliegenden Falle neben der Phtalsäure keine einheitliche Base, sondern eine Mischung von bromhaltiger und chlorhaltiger Base entsteht, wie durch die Analyse des Pikrates festgestellt wurde. Um den Eintritt von Chlor zu vermeiden, nahm man die Zerlegung daher mit Bromwasserstoffsäure vor und zwar wie folgt.

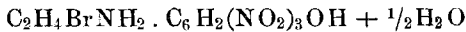
20 g Bromäthylphtalimid werden mit 50—60 ccm Bromwasserstoffsäure (vom spec. Gew. 1.49) 2 Stunden lang auf 180—200° im Einschussrohr erhitzt; der Rohrinhalt, ein Krystallbrei, wird mit kaltem Wasser verdünnt, die Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Dabei verbleibt ein dunkel gefärbter Syrup, welcher grösstentheils schon auf dem Wasserbade, vollständig beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse (ca. 15 g) erstarrt. Man löst sie in 15—20 ccm heissem, absolutem Alkohol und lässt die filtrirte Lösung erkalten; es scheiden sich allmählich spitzrhomische Krystalle aus, welche man nach 24 Stunden abfiltrirte durch Abschlämmen mit der Mutterlauge und absolutem Alkohol von etwas mitausgeschiedenem, feinem Pulver befreit, abfiltrirt und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die neue Verbindung besteht aus bromwasserstoffsäurem

β -Bromäthylamin, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

	Berechnet	Gefunden	
für $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrNH}_2 \cdot \text{HBr}$		I.	II.
C	11.71	11.84	— pCt.
H	3.42	3.52	— »
Br	78.05	—	77.51 »

Das Bromhydrat löst sich leicht in Wasser und schmilzt zwischen 155—160°; mit concentrirter Kalilauge übergossen scheidet sich daraus ein Oel ab, welches dem Aethylamin ähnlich aber viel ekelhafter riecht und freies Bromäthylamin enthält; von der Rein-

darstellung der Base wurde jedoch abgesehen, weil sie sich in Wasser sehr leicht löst und durch überschüssiges Kali sehr bald weiter zersetzt wird: in welcher Weise, soll später gezeigt werden. Von den Salzen der Base wurde noch analysirt das Pikrat; man erhält es, wenn man eine concentrirte Lösung des Bromhydrates mit kalt-gesättigter Pikrinsäurelösung vermischt und über Nacht stehen lässt; das neue Salz scheidet sich, je langsamer um so schöner, in derben, bernsteingelben Säulen oder langen Nadeln ab, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Formel:



aufweisen.

Berechnet		Gefunden		
für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_7\text{Br} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.
C_8	26.52	27.41	—	— pCt.
H_{10}	2.76	3.12	—	— »
Br	22.10	—	22.28	— »
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2.49	—	—	2.70 »

Die Wasserbestimmung wurde durch allmähliches Erhitzen auf 100—110° ausgeführt. Taucht man eine Probe der krystallwasserhaltigen Substanz mittelst eines unten geschlossenen Capillarrohres in siedendes Wasser, so schmilzt sie, um allmählich wieder zu erstarren; das wasserfreie Salz schmilzt unter vorangehendem Erweichen dagegen erst bei 130—131.5°.

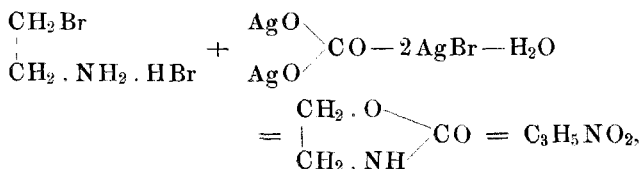
Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des oben genannten Bromhydrates fällt ein in Wasser mässig lösliches Platinsalz in orangegelben, spitzen Schuppen aus.

Dem Bromäthylaminbromhydrat lassen sich beide Bromatome mit Leichtigkeit entziehen. Auf folgende Weise gelangt man zu einer gut charakterisirten Verbindung. Eine warme Lösung von 8 g Bromhydrat in ca. 100 ccm Wasser wird mit 12 g aufgeschlämmtem Silbercarbonat versetzt und so lange gekocht, bis sich in einer Probe der über dem Silberbromid stehenden Flüssigkeit Silber nachweisen lässt; nunmehr filtrirt man ab, fällt aus dem Filtrat das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoffwasser und dampft die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade ein; (wobei sich ebenso wie vorher bei dem Kochen mit Silbercarbonat ein eigenthümlicher, an Basen erinnernder Geruch bemerklich macht). Der rückständige Syrup erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse (2.5 g), welche man in wenig heissem, absolutem Alkohol löst; aus der filtrirten Lösung schiessen derbe, flache, wasserklare Krystalle an, welche bei 90—91° schmelzen und sich leicht in Wasser lösen, ohne demselben alkalische Reaction zu ertheilen.

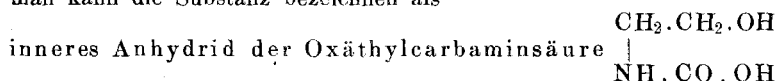
Die Analyse der Substanz führte zu der Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_3H_5NO_2$	I.	II.
C	41.38	41.34	— pCt.
H	5.75	5.87	— »
N	16.09	—	15.96 »

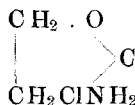
Die Entstehung der Verbindung erklärt sich im Sinne folgender Gleichung:



man kann die Substanz bezeichnen als



sie steht in nächster Beziehung zu dem von Nemirowski¹⁾ dargestellten Carbaminsäurechloräthylester,



sie sich durch Salzsäureabspaltung vielleicht darstellen lassen wird.

Die von der neuen Verbindung entfallenen, alkoholischen Mutterlaugen hinterlassen beim Eindampfen einen zähen, gelblichen Syrup, welcher sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction löst.

2. Spaltung des Bromäthylphtalimids mit Schwefelsäure.

10 g Bromäthylphtalimid werden mit 14 ccm Vitriolöl und 28 ccm Wasser 3 Stunden auf 200–220° erhitzt. Beim Oeffnen des Digestionsrohrs macht sich schwacher Geruch nach Schwefligsäure bemerkbar. Der Rohrinhalt wird mit kaltem Wasser verdünnt, die Lösung von der Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat (L) nach einer der beiden folgenden Methoden verarbeitet.

1. Das Filtrat wird durch Kochen mit kohlenurem Silber von der vorhandenen Bromwasserstoffsäure befreit, die vom Bromsilber abfiltrirte Flüssigkeit durch etwas Schwefelwasserstoff von dem in Lösung gegangenen Silber und durch Kochen mit Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit, darnach filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es bleibt ein farbloser Syrup zurück, welcher in der Hitze einen eigenthümlichen, basischen Geruch besitzt und eine stark alkalische wässrige Lösung giebt. Man versetzt ihn allmählich

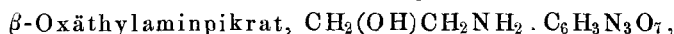
¹⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 216.

mit 1 procentiger wässriger Pikrinsäurelösung: dabei rufen die ersten Portionen keine bleibende Fällung hervor; erst wenn ca. 300 ccm der Lösung zugesetzt sind, beginnt ein zartes, gelbes, mikrokrystallinisches Pulver (A) sich abzuscheiden, welches gegen 200° erweicht, bei 205–210° unter Blasenwerfen schmilzt und später genauer untersucht werden soll.

Die geringe Menge der Verbindung A wird nach 24 Stunden von der Mutterlauge abfiltrirt, letztere auf ca. 50 ccm eingeeengt und stehen gelassen; beim Erkalten dieser Lösung krystallisiren feine, gelbe Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den unveränderten Schmelzpunkt 159.5° zeigen und sechsseitige Täfelchen bilden; durch Einengen der Mutterlauge werden weitere Mengen der nämlichen Substanz erhalten. Wie die nachstehenden Analysen erkennen lassen:

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₈	I.	II.
C	33.10	33.47	— pCt.
H	3.45	3.70	— »
N	19.31	—	19.31 »

ist die bei 159.5° schmelzende Verbindung



d. h. das pikrinsaure Salz der Base, welche von Wurtz¹⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf Glycolchlorhydrin resp. Aethylenoxyd beobachtet worden ist. Wurtz hat nur das Chlorhydrat und Platinsalz der Base beschrieben. Ein weiteres neues Salz der Base wird gewonnen, wenn man das oben erwähnte Filtrat (L) etwas anders aufarbeitet, nämlich wie folgt:

2. Die Lösung (L) wird durch Kochen mit Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreit und filtrirt; im Filtrat ist die entstandene Oxäthylbase und Brombaryum enthalten; man fällt nun aus dem heissen Filtrat durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Baryt aus ohne einen Ueberschuss von Säure anzuwenden, (welcher eventuell durch erneuten Zusatz von etwas Baryumcarbonat zu beiseitigen wäre) und dampft dann auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Es hinterbleibt ein gelblicher Syrup (4 g), welcher beim Erkalten zu einer hygroscopischen Krystallmasse erstarrt. Letztere löst man in ca. 15 ccm absolutem, heissem Alkohol, filtrirt und lässt die Lösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit 2 Tage stehen. Während dieser Zeit setzen sich an den Gefässwandungen sehr harte, radial-faserige Krystallkörner (2.7 g) ab, welche man abfiltrirt und in 10 ccm absolutem, heissem Alkohol löst. Diese Lösung wird mit absolutem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 121, 228.

Aether bis zur beginnenden Trübung vermischt, stehen gelassen, von den zunächst ausgeschiedenen, gelblichen Flocken und Krusten abfiltrirt und dann mit mehr Aether vermischt hingestellt. Nunmehr schiessen aus der trüben Lösung spitze Nadeln an, welche schnell abfiltrirt und über Schwefelsäure, später bei 60° getrocknet werden.

Die Analysen:

	Berechnet für $C_2 H_3 N Br O$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	16.90	17.45	—	—	»
H	5.63	5.82	—	—	»
N	9.86	—	10.22	—	»
Br	56.34	—	—	56.05	»

zeigen, dass wie erwartet

β -Oxäthylaminbromhydrat, $CH_2(OH)CH_2NH_2 \cdot HBr$ vorliegt. Das Salz schmilzt ähnlich dem Chlorhydrat (vergl. Wurtz, loc. cit.) unter 100° und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse; es ist hygroskopisch. Das aus dem Bromhydrat und Platinchlorid in alkoholischer Lösung erhaltliche Platinsalz ist eine äusserst wasserlösliche, anfangs ölige, allmählich krystallinische erstarrende Masse.

3. Verhalten des Bromäthylphtalimids gegen Kali.

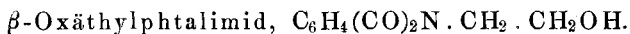
Dem Bromäthylphtalimid wird durch warme Alkalilauge das Halogen leicht und vollständig entzogen; dabei entsteht eine sehr lös-

liche saure Verbindung, offenbar $C_6 H_4$ $\left\{ \begin{array}{l} CONHC_2 H_4 OH \\ COOH \end{array} \right.$, welche

durch nachstehendes Verfahren in einen schwerer löslichen und daher besser isolirbaren Körper verwandelt wird. Man erwärmt 10 g Bromäthylphtalimid mit 10 ccm einer 8fach normalen Kalilauge auf dem Wasserbade und setzt, wenn Lösung eingetreten ist, 40 ccm normale Salzsäure hinzu, d. h. ein solches Quantum, dass dadurch der nicht von Brom gebundene Antheil des Kalis abgesättigt wird. Die klare Lösung wird von geringen Mengen Verunreinigungen abfiltrirt, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand, welcher aus Chlornatrium und einer syrupösen Masse besteht, etwa 1 Stunde lang auf 130—150° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer harten krystallinischen Masse, welche man in heissem Wasser löst, mit etwas Thierkohle kocht, filtrirt und erkalten lässt; dabei schiessen farblose Nadeln resp. rhombische Blättchen (5.5 g) an, welche bei 126—127° schmelzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

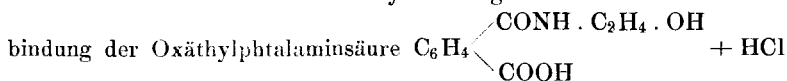
	Ber. für $C_{10} H_9 N O_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	62.83	62.56	—	»
H	4.71	5.03	—	»
N	7.33	—	7.50	»

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf



Die neue Verbindung lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Sie löst sich nicht in Ammoniak, geht aber, wenn man sie mit Alkalilauge übergiesst, allmählich in Lösung.

In der Flüssigkeit, welche man durch Auflösen von Bromäthylphtalimid in Kalilauge und darauf folgendes Uebersättigen mit Salzsäure erhalten hat (s. oben), ist noch kein Oxäthylphtalimid vorhanden, sonst müsste es, da es in Wasser nur mässig löslich ist, sich aus dieser Lösung abscheiden; es liegt vielmehr anscheinend Oxäthylphtalaminsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NHC_2H_4OH$ vor, worauf folgender Versuch schliessen lässt. 5 g Bromäthylphtalimid werden durch Digeriren mit 3 g Kali und 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade in Lösung gebracht, dann mit 10 ccm Salzsäure (1.13) versetzt, filtrirt, darauf noch das gleiche Quantum Salzsäure hinzugefügt und das Ganze über Nacht stehen gelassen: dabei scheiden sich Krystallnadeln (2.4 g) ab, welche man absaugt, aber weder mit Salzsäure, noch Alkohol, noch Wasser auswaschen darf, da sie sich darin leicht lösen. Man trocknet sie über Schwefelsäure, löst sie in 5 ccm absolutem Alkohol bei 40—50° und vermischt die filtrirte Lösung mit Aether, wonach sich allmählich farblose Krystalle abscheiden. Letzte werden über Schwefelsäure getrocknet; sie lösen sich in Wasser mit saurer Reaction, sind bromfrei und scheinen der Analyse zufolge aus einer Salzsäurever-



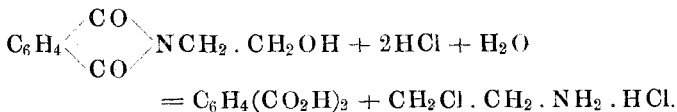
zu bestehen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_{12}NO_4Cl$	I.	II.
C	48.88	48.38	— pCt.
H	4.89	5.13	— »
Cl	14.46	—	14.47 »

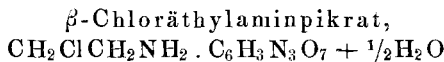
Die Substanz schmilzt bei 85.5°. Ihre wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat versetzt eine Fällung von Chlorsilber. Kocht man die wässrige Lösung mit Silbercarbonat, filtrirt sie von Chlorsilber ab, entfernt das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff und dampft ein, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher bei der Destillation unter Wasserabgabe Oxäthylphtalimid liefert; letzteres destillirt oberhalb 360° und zwar anscheinend nicht unzersetzt; das destillirte krystallinische Product schmilzt direct bei 124—125° und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 126—127°, ist also mit der oben beschriebenen Verbindung identisch.

4. Verhalten des Oxäthylphtalimids gegen Salzsäure.

12 g Oxäthylphtalimid werden mit 48 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden auf 180—200° erhitzt. Den entstandenen Krystallbrei verdünnt man mit kaltem Wasser und befreit die von der Phtalsäure abfiltrirte Lösung durch Erhitzen auf dem Wasserbade von überschüssiger Salzsäure und Wasser. Es hinterbleibt ein Syrup, welcher beim Erkalten zu einer hygroskopischen Krystallmasse (7 g) erstarrt. Selbiger besteht, wie aus der Analyse des Pikrates erhellt, im Wesentlichen aus salzsaurem β -Chloräthylamin, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, welches also im Sinne folgender Gleichung entstanden ist:



Da das Chlorhydrat infolge seiner erheblichen Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Alkoholäther nicht umkrystallisirt werden konnte, so wurde statt seiner das Pikrat analysirt. Letzteres entsteht, wenn man 1 g der erwähnten Krystallmasse in 50 ccm 1procentiger kalter Pikrinsäure löst, die Flüssigkeit abfiltrirt, im Filtrat noch 1 g Pikrinsäure durch Erwärmen löst und die Lösung über Nacht stehen lässt; die alsdann abgeschiedenen Krystalle werden zur Reinigung aus 50 ccm heissem Wasser umkrystallisirt. Man gewinnt auf diese Weise lange, gelbe Nadeln von



	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_7\text{Cl}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	31.12	31.01	—	—	— pCt.
H	2.92	3.16	—	—	»
N	18.15	—	18.48	—	»
Cl	11.51	—	—	11.48	— »
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2.84	—	—	—	3.13 pCt.

Das Salz giebt bei 100° sehr langsam aber vollständig das Krystallwasser ab, wobei die Krystalle trübe werden und die feineren Partikel sogar vorübergehend schmelzen. Das wasserhaltige Salz geräth nämlich durch schnelles Erhitzen wenig über 100° ins Schmelzen, während das entwässerte Salz bei 142—143° schmilzt.

Bemerkenswerth ist, dass sowohl das Chloräthylamin — wie das Bromäthylaminpikrat mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ krystallisiren. — Das Platinsalz des Chloräthylamins wurde erhalten, als man eine absolut-alkoholische Lösung des rohen Chlorhydrats mit alkoholisch-wässrigem Platinchlorid vermischte: dabei schieden sich sofort mikroskopische, orange-

farbene, sechsseitige Blättchen aus, welche sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und concentrirter Salzsäure lösen, wasserfrei sind und bei der Analyse ergaben:

	Berechnet für $(C_2H_6ClN)_2H_2PtCl_6$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	8.45	8.77	—	—	—	pCt.
H	2.47	2.47	—	—	—	»
N	4.93	—	4.65	—	—	»
Pt	34.15	—	—	34.92	34.48	»
Cl	50.00	—	—	—	—	51.26 »

Das Chloräthylaminchlorhydrat zeigt, wenn man es durch Kali zerlegt, ähnliche Erscheinungen wie das Bromäthylaminbromhydrat; es bildet sich ebenfalls ein Oel von widerwärtigem Amingeruche. Das freie Chloräthylamin scheint aber etwas beständiger zu sein als die Bromverbindung: versetzt man nämlich die Lösung von 1 Molekül des rohen Chloräthylaminchlorhydrates mit einer verdünnten Lösung von 1 Molekül Kali und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so gehen gewisse Mengen der Chlorbase über, welche man nach Eindampfen des schwach alkalisch reagirenden Destillates unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zunächst als Nitrat concentriren und dann durch Pikrinsäure in das charakteristische Pikrat überführen kann. (Aus Bromäthylaminbromhydrat gehen dagegen unter analogen Bedingungen nur Spuren einer halogenhaltigen Base ins Destillat.) Der Kolbeninhalt ist nach dem Abblasen der geringen Menge der Chlor- (resp. Brom-)base neutral und enthält eine neue Base, welche sich durch ein äusserst schwerlösliches Pikrat auszeichnet und in einer nächsten Abhandlung genauer beschrieben werden soll.

II. Phtalimidkalium und Aethylenchlorid resp. Aethylenchlorobromid.

In der Absicht Chloräthylamin auf bequemere Weise als zuvor angegeben worden ist, zu gewinnen, wurde versucht, aus Aethylenchlorid und Phtalimidkalium zunächst Chloräthylphtalimid zu erzeugen um letzteres dann event. mit Säure wie üblich zu spalten. Es ergab sich jedoch, dass Aethylenchlorid erst bei viel höherer Temperatur (etwa 200^o) auf Phtalimidkalium einwirkt und alsdann im Wesentlichen nur Aethyldiphtalimid liefert. Durch diese Beobachtung wird also von Neuem bestätigt, dass Chlor viel schwieriger als Brom austauschbar ist. Es erschien demnach zweckmässig, das Verhalten des Phtalimidkaliums gegen Aethylenchlorobromid $CH_2Cl \cdot CH_2Br$ zu prüfen, in welchem sich bekanntlich das Brom leichter als das Chlor austauschen lässt. Hr. Dr. A. Wohl, welcher diesen Ver-

such ursprünglich selber anzustellen beabsichtigte, stellte mir das Material freundlichst zur Verfügung. Das Experiment ergab nun allerdings, dass eine Umsetzung zwischen Phtalimidkalium und Aethylenchlorobromid sowohl im Rohre durch 2 stündige Digestion bei 190° als auch im offenen Gefässe durch 5—6 stündiges Erhitzen im Oelbade zu erreichen ist; das Product besteht jedoch nicht lediglich aus Chloräthylphtalimid, sondern es ist ihm Bromäthylphtalimid und Aethylendiphtalimid beigemischt; die Mischung der beiden Halogenverbindungen zeigte den Schmp. 81—83°. — Es wird sich empfehlen, die nämlichen Versuche mit Aethylenchlorojodid zu wiederholen.

Aehnlich dem Aethylenbromid lassen sich auch andere Alkylenhalogenide mit 1 Molekül Phtalimidkalium umsetzen, und aus den erhaltenen Halogenverbindungen halogenhaltige Amine bereiten. Ueber derartige Abkömmlinge des Trimethylenbromids resp. des *o*-Xylylenbromids werde ich später gemeinsam mit den HHrn. J. Weiner resp. H. Strassmann berichten. Entsprechende Abkömmlinge des *o*-Xylylenchlorids sind überdies kurz in der nachstehenden Abhandlung des Hrn. Strassmann beschrieben.

Schliesslich sei erwähnt, dass Hr. C. Goedeckemeyer aus Phtalimidkalium und sauerstoffhaltigen organischen Halogenverbindungen (z. B. Chloraceton, Chloressigester, Epichlorhydrin, Acetophenonbromid etc.) eine Reihe von Aminabkömmlingen erhalten hat und demnächst beschreiben wird; aus dem Acetophenonbromid ist z. B. die Phtalylverbindung des von E. Braun und V. Meyer¹⁾ kürzlich beschriebenen Eso-amidoacetophenons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CO)_2 C_6H_4$ gewonnen worden.

Hrn. Emil Rosenthal sage ich für seine Unterstützung bei der vorliegenden Untersuchung meinen besten Dank.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 19.