

bindungen der *o*-Oxyacetophenonreihe in dieser Richtung hin zu untersuchen.

Schliesslich habe ich auch den *p*-Oxybenzaldehyd, sowie eine weitere Anzahl von Oxyaldehyden in das Gebiet meiner Untersuchung gezogen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

232. S. Gabriel: Ueber Amidomercaptan.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Februar.)

Die Leichtigkeit, mit welcher Bromäthylphtalimid, $C_8H_4O_2:N$. CH_2CH_2Br , bei der Behandlung mit Alkali sein Halogen gegen Hydroxyl austauscht¹⁾, lässt erwarten, dass es gelingen werde, auch andre Atomcomplexe an die Stelle des Broms zu setzen: aus den so erhaltenen Phtalylverbindungen müssen durch Abspaltung der Phtalsäure β -substituirte Aethylamine, $XCH_2CH_2NH_2$, hervorgehen.

Die vorliegende Notiz handelt von der Einwirkung des Kaliumsulfhydrates auf Bromäthylphtalimid und von dem Verhalten der hierbei entstehenden Verbindung.

Zuvor möge eine verbesserte²⁾ Darstellung des Bromäthylphtalimids mit wenigen Worten geschildert werden. In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Bereitung des Brompropylphtalimids³⁾ hat es sich gezeigt, dass eine sehr gute Ausbeute an Bromäthylphtalimid neben sehr wenig Aethylendiphtalimid erzielt wird, wenn man Phtalimidkalium (100 g) mit einem erheblichen Ueberschusse an Aethylenbromid (300 g statt 100 g) zusammenbringt. Das Gemisch wird in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben bis zum lebhaften Sieden des Aethylenbromides in einem Oelbade ($150-170^\circ$) unter zeitweiligen Umschwenken erhitzt, bis (nach Verlauf von etwa 7 Stunden) eine völlige Umsetzung eingetreten d. h. ein gleichmässiger, durchscheinender Syrup entstanden ist. Wenn sich die Masse auf etwa 100° abgekühlt hat, leitet man durch den nunmehr mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben so

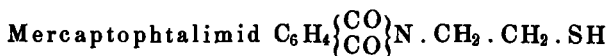
1) Diese Berichte XXI, 571.

2) Diese Berichte XXI, 566.

3) Gabriel und Weiner, diese Berichte XXI, 2671.

lange Wasserdampf, als noch Tröpfchen von unverändertem Aethylenbromid übergehen, dessen Menge etwa 200 g beträgt. Das im Kolben unter einer Wasserschicht verbliebene, dicke Oel erstarrt beim Erkalten zu einer harten Masse, welche sich in ca. 150 ccm 96procentigem, siedendem Alkohol völlig löst. Diese Lösung wird abgekühlt, wobei sie zu einem Krystallbrei geseht, welcher nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft etwa 120 g beträgt. Man löst ihn in ca. 240 ccm siedendem Schwefelkohlenstoff, wobei ca. 8 g Aethylendiphtalimid zurückbleiben; aus der Schwefelkohlenstofflösung krystallisirt beim Erkalten die Hauptmenge (ca. 93 g), und beim Einengen der Mutterlauge noch eine gewisse Menge Bromäthylphtalimid aus, so dass im Ganzen etwa 100 g (d. h. 73 pCt. der theoretischen Ausbeute) erhalten werden, während sich nach dem früheren Verfahren nur 70 g ergeben.

Kaliumsulfhydrat und Bromäthylphtalimid. 1 Molekül der Bromverbindung (2.54 g) wird mit 1 Molekül alkoholischem Kaliumsulfhydrat (= 8 ccm $\frac{7}{8}$ normaler alkoholischer Kalilösung, welche mit Schwefelwasserstoff völlig abgesättigt war) ca. 1 Stunde in einer Druckflasche auf 100° erhitzt, wobei reichlich Bromkalium ausfällt; dann wird das Ganze in Wasser gegossen und der dabei sich abscheidende, anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende, halogenfreie Körper abgewaschen und an der Luft getrocknet; er löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroïn, ist nicht ganz einheitlich und wird deshalb zur Reinigung mit 50 Theilen Ligroïn am Rückflusskühler wiederholt ausgekocht. Die heiss abgegossene Ligroïnlösung scheidet beim Erkalten farblose Krystallblätter ab, welche nochmals aus sehr wenig heissem Holzgeist umkrystallirt verwachsene, zugespitzte Blättchen ergeben, alsdann oberhalb 70° sintern, bei 75—77° schmelzen und den Analysen zufolge aus annähernd reinem



bestehen:

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NSO}_2$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 57.97	58.32	57.31	—	— pCt.
H 4.35	4.47	4.40	—	— »
S 15.46	—	—	13.20	13.54 »

In den in Ligroïn nicht oder weniger löslichen Antheilen des Reactionsproductes scheint das der Mercaptoverbindung entsprechende Disulfid vorzuliegen, wie in einer späteren Notiz gezeigt werden soll.

Zur Zerlegung des Mercaptophtalimid's durch Salzsäure wurden 13 g Phtalylverbindung mit 40 ccm concentrirter Salzsäure 3 Stunden auf 200° erhitzt, das Product mit kaltem Wasser verdünnt, von der Phtalsäure abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup

eingedampft, mit sehr wenig kaltem Wasser wieder gelöst, filtrirt und schliesslich völlig eingedampft: der verbliebene farblose Syrup (ca. 7 g) wurde mit 10 ccm absolutem Alkohol verrührt, filtrirt, das Filtrat eingengt und über Nacht im Exsiccator in die Kälte (-2°) gestellt, worauf es zu einem Brei spitzrhombischer, wasserklarer Kryställchen erstarrte. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergaben letztere bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden		
	für C_2H_5NSCl	I.	II.	III.
C	21.15	21.46	—	— pCt.
H	7.05	7.16	—	»
N	12.34	—	12.56	»
S	28.19	—	—	27.03 »
Cl	31.28	—	—	32.61 »

aus welchen hervorgeht, dass

salzsaures Amidomercaptan $(HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)HCl$ vorliegt. Das merkliche Deficit an Schwefel und das Plus an Chlor, welches die Analysen aufweisen, ist vielleicht durch eine geringe Beimengung von salzsaurem Chloräthylamin hervorgerufen. Das salzsaure Amidomercaptan schmilzt bei $70-72^{\circ}$ zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Das Salz ist hygroskopisch, leicht in Alkohol und Wasser löslich, zeigt einen stark süsslich bitteren, an Schwefelwasserstoffwasser erinnernden Geschmack und giebt, wenn man es mit concentrirter Kalilauge übergiesst, keine Oelabscheidung; beim Erwärmen mit Kalilauge macht sich ein schwach basischer Geruch bemerkbar.

233. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Bromäthylamins.

[Dritte Mittheilung¹⁾.]

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

(Vorgetragen am 11. Februar.)

I. Freies Bromäthylamin.

In den früheren Mittheilungen über den vorliegenden Gegenstand sind zwei Salze der bromirten Base, nämlich das Bromhydrat, und das Pikrat beschrieben worden. Um eine Lösung der freien Base zu erhalten, übergiesst man 5 g Bromäthylaminbromhydrat in einem

¹⁾ Diese Berichte XXI, 566, 1049 und 2664.