

Aus allem geht hervor, dass das Rhamnoseradical nicht fest gebunden ist, und dass die Stickstoffatome keineswegs Glieder einer ringförmigen Verknüpfung sind.

Diese Reaction ist eine andere, als wir sie von Aldehyden gewohnt sind, und wir haben selbst eine Reihe von Aldehyden mit 2 Molekülen Ammoniak und Acetessigäther reagiren lassen. Man erhält nur Hydrolutidinderivate. Nur eine Reaction ist mit dieser analog, wie es scheint, die Lepetit'sche Verbindung, $C_{19}H_{20}N_4O_5$, welche aus *o*-Nitrobenzaldehyd, Ammoniak und Acetessigäther entsteht. Wir können die Resultate Lepetit's bestätigen, seine Verbindung ist unbeständig gegen Säuren, bei Einwirkung von Chlorwasserstoff wird Salmiak gebildet und *o*-Nitrobenzaldehyd wird regenerirt. Das *m*-Nitrobenzaldehyd schliesst sich mit denselben Reagentien zu einem Hydrolutidinderivate.

Unsere Verbindung ist $C_5H_{11}O_4 \cdot CH \left(N : C \begin{array}{l} < CH_3 \\ CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5 \end{array} \right)_2$ also Rhamnos- β -diimidobuttersäureäthyläther, und ist analog zusammengesetzt wie die Verbindungen der aromatischen Aldehyde mit Amiden.

577. Chr. Schmidt: Einwirkung von Phtalimidkalium auf einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen.

(Eingegangen am 12. December.)

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXVII.]

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich die nachstehend beschriebene Untersuchung ausgeführt, welche eine Fortsetzung der Arbeit Gödeckemeyer's ¹⁾ bildet.

1. *m*-Nitrophenacylbromid und Phtalimidkalium.

Moleculare Mengen *m*-Nitrophenacylbromid, welches nach der Vorschrift von Hunnius ²⁾ durch Nitriren von Phenacylbromid ³⁾ bereitet war, und Phtalimidkalium werden innig zusammengerieben und unter Ausschluss von Feuchtigkeit im Wasserbad erwärmt. Eine Reaction findet schon bei etwa 70° statt; zur Vollendung derselben

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2684.

²⁾ Diese Berichte X, 2008.

³⁾ Bromacetophenon lässt sich vorzüglich aus Petroläther umkrystallisiren.

wurde noch eine Stunde lang auf 100° weiter erhitzt. Durch Auskochen mit Wasser entfernt man aus dem Bromproduct Bromkalium und etwas Phtalimid und erhält dann durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in beiderseitig zugespitzten Kryställchen vom Schmelzpunkt 204° das

m-Nitrophenacylphtalimid, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CO C_6H_4NO_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	61.94	61.88 pCt.
H	3.23	3.43 »

Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Eisessig. Salzsäure (welche auch Acetophenon bei höherer Temperatur angreift) kann zur Spaltung desselben nicht verwendet werden. Von kochender wässriger Kalilauge wird die Verbindung überhaupt nicht angegriffen; die Versuche, aus der Verbindung das *m*-Nitro-Amidoacetophenon zu gewinnen, wurden deshalb abgebrochen.

2. Brompropiophenon und Phtalimidkalium.

Propiophenon wurde dargestellt nach der Claus-Wollner'schen Methode¹⁾ aus Benzol und Propionylchlorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Das verwendete Aluminiumchlorid bildete grössere Krystalle; pulveriges Chlorid wirkt energischer und scheint vorteilhafter. Ich erhielt nach dem Rectificiren des Products 50 pCt. der zu erwartenden Menge des Ketons als farbloses Oel von lieblichem, rein aromatischem Geruch, das bei $215 - 216^{\circ}$ (uncorr.) siedet, bei niedriger Temperatur erstarrt und bei ca. 20° schmilzt²⁾.

Ein Amido-Propiophenon herzustellen, welches die Amidogruppe in der Seitenkette enthielt, hat vor Kurzem Gudemann³⁾ vergeblich versucht, indem er das Oxim, $C_6H_5 \cdot COC(NOH)CH_3$, reducirte. Ein solches resp. ähnliches Amin lässt sich aber aus einem Brompropiophenon und Phtalimidkalium bereiten, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

¹⁾ Pampel und G. Schmidt, diese Berichte XIX, 2896; Claus und Wollner, diese Berichte XVIII, 1856.

²⁾ Zur Darstellung des Isobutyrophenons, $C_6H_5CO \cdot CH(CH_3)_2$, welches Popow aus den erforderlichen Kalksalzen und Rattner (Inaug.-Diss. Göttingen 1888, pag. 8) aus Isobutyrylchlorid, Aluminiumchlorid und überschüssigem Benzol bereitet haben, empfiehlt es sich, 6 Th. Aluminiumchlorid, 5 Th. Benzol und 4.5 Th. *i*-Butyrylchlorid in Schwefelkohlenstoff gelöst anzuwenden. Hierbei werden 30 bis 40 pCt. des Ketons vom Siedepunkt 217° erhalten:

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gefunden
C	81.08	80.74 pCt.
H	8.11	8.35 »

³⁾ Diese Berichte XXII, 562.

Die Bromirung des Propiophenons wurde zuerst nach Pampel's ¹⁾ Vorschrift in Schwefelkohlenstoff vorgenommen, doch erwies sich das so entstandene dunkle Oel unbrauchbar für die beabsichtigten Umsetzungen. Man erhält das Bromid dagegen auf folgende Weise in genügend reinem Zustande.

Zu der Lösung des Propiophenons in Eisessig wird ein Molekül Brom gegeben, die dunkelrothe Lösung tüchtig durchgeschüttelt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Tritt die Reaction nicht von selbst ein, so regt man sie durch kurzes Eintauchen des Gefässes in warmes Wasser an. Die Flüssigkeit stösst langsam und gleich darauf heftiger Bromwasserstoff aus, während die Farbe des Broms fast momentan verschwindet. Man giesst alsdann sofort unter lebhaftem Umrühren in viel kaltes Wasser. Das Bromid sinkt als schweres, farbloses Oel zu Boden und wird durch Auswaschen mit verdünnter Sodaauslösung und Wasser gereinigt. Es erstarrt bei 0° zu einer harten, weissen Krystallmasse. Aus Aether erhält man sie bei niedriger Temperatur in sechsseitigen Tafeln. Der Dampf der Substanz greift die Schleimhäute der Augen und der Nase aufs Heftigste an. Die Analyse ergab zu wenig Brom, da das Product nachweisbar eine kleine Menge Propiophenon enthielt, welche indess bei der folgenden Operation keine Nachtheile mit sich führt.

Gleiche Moleküle Brompropiophenon und Phtalimidkalium werden im Kolben mit Luftkühlrohr in einem Oelbade erwärmt und tüchtig durcheinander geschüttelt. Bei 160—170° findet Einwirkung statt, die Blättchen des Kaliumsalzes verschwinden, und man hat, nachdem nochmals kräftig geschüttelt und kurze Zeit erwärmt worden, eine gleichmässige, zähflüssige, gelblichbraune Masse, die beim Erkalten erstarrt. Diese wird mit warmem Alkohol aufgenommen, wodurch Bromkalium zurückbleibt. Den Alkohol verjagt man und kocht den Rückstand mit Wasser aus, wodurch etwas vorhandenes Phtalimid in die heisse Lösung geht. Das in Wasser unlösliche, in der Hitze geschmolzene Product erhält man aus Alkohol in schönen, grossen Prismen vom Schmelzpunkt 85°. Auch in heissem Aether löst es sich leicht. Es ist

Phtalimidopropiophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot N : C_8H_4O_2$.

Ber. für $C_{17}H_{13}NO_3$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 73.12	72.56	—	—	
H 4.66	5.00	—	—	›
N 5.02	—	5.62	5.66	›

Der Körper löst sich beim Erwärmen mit ein Molekül Kali in wässriger oder alkoholischer Lösung auf, wobei das Kaliumsalz der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2897.

entsprechenden Phtalaminsäure entsteht. Nach genügender Verdünnung werden aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure feine Nadeln einer Säure vom Schmelzpunkt 140° niedergeschlagen, während dieselbe aus concentrirter Lösung zunächst als plastische Masse ausfällt, welche bald fest und krystallinisch wird. Die neue Säure hat die Formel



	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	68.68	68.00	—	pCt.
H	5.05	5.31	—	»
N	4.71	—	4.90	»

Durch Erwärmen mit Alkohol wird die Säure gelöst, wobei sie theilweise unter Wasserverlust in das Imid übergeht; dieselbe Umwandlung erleidet sie auch, wenn man sie 2 Tage auf 100° erhitzt, wobei gleichzeitig eine harzige, aromatisch riechende Substanz in geringer Menge auftritt.

Die Lösung des Ammoniaksalzes der Säure hinterlässt im Vacuum einen farblosen Syrup, dessen Lösung in wenig Wasser sich bei weiterem Wasserzusatz zuerst trübt. Die neutrale Lösung giebt mit Kupferoxydsalz einen hellblauen Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist und beim Erwärmen mit Wasser zu einem grünen Harze schmilzt. Mit Bleisalz entsteht ein weisser, mit Eisenoxydsalz ein hellbrauner Niederschlag.

Das Silbersalz entsteht als weisse voluminöse Fällung, löslich in Wasser und Alkohol. Es kann in der Wärme nicht unzersetzt getrocknet werden. Im Vacuum bis zur Constanz getrocknet, enthielt es 26.96 pCt. Silber: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\overset{\bullet}{\text{C}}_2\text{H}_4\text{NHCO}\overset{\bullet}{\text{C}}_6\text{H}_4\text{COOAg}$ fordert 26.73 pCt. Im Exsiccator getrocknet, enthielt das Salz 25.73 pCt. Silber, was dem genannten Salze plus 1 aq entspricht (ber. 25.83 pCt.).

Beim langsamen Erhitzen im Tiegel giebt das Silbersalz ein geringes Sublimat leichter, federartiger Kryställchen, welche sich als Phtalimid erwiesen.

Amidopropiophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\overset{\bullet}{\text{C}}_2\text{H}_4\text{NH}_2$. Durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Propiophenonphtalaminsäure zerlegt in Phtalsäure und das genannte Amin. Daneben bildet sich ein schwarzes Harz, in welchem etwas zurückgebildetes Propiophenonphtalimid enthalten ist.

Die Lösung des Aminchlorhydrates wird kalt von der ausgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig kaltem Wasser aufgenommen, wobei die Phtalsäure vollständig zurückbleibt. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Krystallisirt erhält man es, wenn eine Lösung in absolutem Alkohol mit absolutem Aether gefällt wird. Im Vacuum über Kalk und

Schwefelsäure getrocknet, ergab das Chlorhydrat 19.65 pCt. Chlor, die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$ erfordert 19.14 pCt.

Das Pikrat, gelbe Nadeln, bräunt sich schon bei 140° , schmilzt und wird schwarz bei 160° , zeigt lebhaft Gasentwicklung bei 170° . Eine Stickstoffbestimmung ergab 15.15 pCt. Stickstoff, die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ fordert 14.82 pCt.

Wird alkoholische Platinchloridlösung zu einer Lösung des salzsaurenamins in Alkohol gegeben, von einer zunächst entstehenden Trübung rasch abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum etwas eingeeengt, so scheiden sich schöne, orangerothe Krystalle aus, die, mit Alkohol gewaschen und gepulvert, im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

Pt 27.69 pCt.; 27.56 pCt.

$(C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ erfordert 27.50 pCt.

Das mit Kali abgeschiedene freie Amin scheint sich sehr bald zu zersetzen, wobei braune Schmierer auftreten; es zeigt die Isocyanidreaction. Ammoniak ruft in der Lösung des Chlorhydrates nach einiger Zeit eine gelbliche Trübung hervor, die sich langsam vermehrt und nach dem Filtriren der Flüssigkeit bald von Neuem auftritt. Der geringe gelbe, grau werdende Filtrerrückstand gab mit Salzsäure eine feerrothe Lösung, deren Farbe beim Erwärmen verschwand. Durch fortgesetztes Ausschütteln der ammoniakalisch gemachten Lösung des Chlorhydrates mit Aether nimmt letzterer einen festen, bei ca. 120° schmelzenden Körper (A) und eine stark aromatisch, bisweilen nach Benzaldehyd riechende, flüchtige Substanz auf. Der feste, weisse Körper (A) schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 124° .

Die Stellung des Broms im Brompropiophenon ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen, ebenso wenig, dass die Substanz einheitlich ist. Doch ist letzteres wahrscheinlich gemacht, dadurch, dass in guter Ausbeute nur eine Phtalimidverbindung daraus erhalten wurde, und aus dieser wieder nur eine Phtalaminsäure. Für die Stellung des Broms kommen die beiden folgenden Formeln in Betracht:



Für den Fall, dass die erstere zutrifft, liess sich mit Wahrscheinlichkeit ein dem Isoindol analoger Körper erwarten, wenn man das Bromid mit alkoholischem Ammoniak zusammenbrachte.

Lässt man eine solche Lösung im verschlossenen Gefäss selbst längere Zeit stehen, so scheidet sich nichts aus. Erst nach dem freiwilligen Abdunsten in offener Schale zeigten sich weisse, undurchsichtige, fettglänzende Blättchen neben einem Harz und wohlriechender

flüchtiger Substanz. Die Blättchen wurden aus Alkohol umkrystallisiert zu farblosen Prismen vom Schmp. 114° . Nach dem Erkalten und Erstarren lag der Schmelzpunkt derselben etwas höher und durch andauerndes Erhitzen auf 150° hatte die Substanz eine Gewichtsabnahme erlitten und schmolz nunmehr bei 124° constant.

Dieser Körper (B) erwies sich als schwache Base, löslich in starker Salzsäure, wieder abscheidbar mit Wasser. (Isoindol löst sich schwer in Alkohol, ist gefärbt und schmilzt 70° höher als dieser Körper.)

Die mit Ammoniak aus dem Propiophenonamin erhaltene Substanz A (siehe oben) schmolz wie B bei 124° ; beide lösen sich in warmer starker Salzsäure, ihre Lösung erfüllt sich beim Erkalten mit durchsichtigen feinen Nadelchen (salzsaures Salz?), die an der Luft weiss, undurchsichtig und im Vacuum über Kalk rasch chlorfrei werden. Durch Wasser wird in beiden Fällen die Salzsäure vollständig entzogen; Platinchlorid erzeugt in warmer salzsaurer Lösung beider gelbe Doppelsalze, nur ist dasjenige der Substanz B etwas mehr orangegelb gefärbt. Im Schmelzröhrchen in der Flamme erhitzt, geben beide Doppelsalze ein weisses, festes Destillat; Wasser scheidet aus beiden Doppelsalzen, indem Platinchlorid in Lösung geht, weisse Substanz aus von nahezu übereinstimmendem Schmelzpunkt (120 resp. 124°).

Beim Verglühen der Doppelsalze wurde erhalten:

Aus dem Salz von A

Aus dem Salz von B

21.32 pCt. Pt

21.13 pCt. Pt.

Ein Dimethyldiphenylaldinchloroplatinat von der Zusammensetzung $[(C_6H_5)(CH_3)_2C_4N_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$ erfordert 20.93 pCt. Platin: dass also die genannte Base vorliegt, ist durch die vorstehenden Versuche, wenn auch nicht sicher bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht.

Das Platinsalz des Diphenylaldins selber ist noch nicht beschrieben; ich versuchte, es zum Vergleiche darzustellen. Die noch warme Lösung des Isoindols in rauchender Salzsäure wurde unter Umrühren mit einer Lösung von Platinchlorid in rauchender Salzsäure versetzt. Dunkelrotbraune, bronzeartig schimmernde Blättchen schieden sich ab, welche mit rauchender Salzsäure ausgewaschen wurden. Das trockene Salz schmilzt noch nicht gegen 300° und verändert kaum die Farbe bei dieser Temperatur. Bei höherer Wärme zersetzt es sich und liefert ein festes Destillat und schwarzen Rückstand. Wasser oder verdünnte Salzsäure, am raschesten Alkohol, zerlegen das trockene Salz unter Abscheidung der Basis. Dass diese Zerlegung eine vollständige ist, zeigt folgender Versuch: durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure und Fällen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff erhielt ich den unter I, durch Verglühen des Salzes den unter II angegebenen Platingehalt:

	Berechnet	Gefunden	
für $(C_6H_5)_2C_4N_2H_2 \cdot H_2PtCl_6$		I.	II.
Pt	30.33	29.25	29.30 pCt.

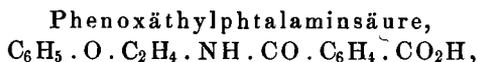
3. β -Bromphenetol und Phtalimidkalium.

Der zu diesen Versuchen dienende β -Bromäthylphenyläther¹⁾ wurde auf folgende Art bereitet. Phenol (1 Mol.) und Natrium (1 Atm.) wurden im Alkohol gelöst und nach Zusatz von 4 Mol. Aethylenbromid 3—4 Stunden im Wasserbad gekocht, dann der Alkohol mit der Hauptmasse des überschüssigen Aethylenbromids abdestillirt. Den Rückstand wäscht man zur Entfernung von Phenol mit verdünnter Natronlauge und befreit das daraus mit Dampf überdestillirte Oel von Aethylenbromid, indem ein trockener Luftstrom bei 130° längere Zeit hindurch geleitet wird. Das so erhaltene dunkelgefärbte Oel besteht wesentlich aus Bromäthylphenyläther, welcher für die Umsetzung genügend rein ist.

Mit 1 Molekül Phtalimidkalium wird das Oel tüchtig durchgeschüttelt und im Kolben im Oelbad 2 Stunden auf 190—200° erwärmt. Das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu kugelig strahligen Krystallmassen. Durch Auskochen desselben mit Wasser werden Bromkalium und Spuren von Phtalimid entfernt. Der Rückstand löst sich in siedendem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, krystallisirt in Tafeln vom Schmelzpunkt 129—130° und bleibt selbst bei 250° unzersetzt. Die Analysen stimmen auf Phenoxäthylphtalimid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$.

	Berechnet	Gefunden		
für $C_{16}H_{13}NO_3$		I.	II.	III.
C	71.91	72.34	—	71.46 pCt.
H	4.87	5.38	—	5.10 »
N	5.24	—	15.27	— »

Das Phenoxäthylphtalimid geht beim Erwärmen mit Kalilauge als phenoxäthylphtalaminsäures Kalium in Lösung; aus dieser Flüssigkeit wird die



durch Salzsäure als zähe Masse niedergeschlagen. Wird die Lösung dagegen zunächst stark verdünnt und dann mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die Aminsäure erst nach einiger Zeit und zwar krystallinisch aus. Nach wiederholtem Auflösen und Fällern schmolz sie bei 125° und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_4$
C	67.12	67.37 pCt.
H	5.52	5.26 »

¹⁾ Weddige: Journ. für prakt. Chem. N. F. 24, 242.

Die Aminsäure geht unter Wasserverlust in das Imid vom Schmp. 129° zurück, wenn man sie für sich auf 140° erhitzt, oder mit Alkohol kocht, oder in ihre alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitet.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wurden 10 g der Aminsäure mit der 5—6 fachen Menge concentrirter Salzsäure gekocht. Als die ungelöste Substanz sich nicht mehr verminderte, waren entstanden 3.4 g salzsaures Amin und 2.3 g Phtalsäure, während 3.25 g Phenoxäthylphtalimid sich zurückgebildet hatten. Die Rückbildung eines Imids beim Kochen der betreffenden Phtalaminsäure mit Salzsäure ist bemerkenswerth und steht nicht vereinzelt da. Die Phenacylphtalaminsäure z. B. soll sich zwar nach Gödeckemeyer (l. c.) mit Salzsäure glatt spalten in Amin und Phtalsäure. Bei gelegentlicher Wiederholung des Versuchs erhielt ich jedoch beim Kochen der Phenacylphtalaminsäure mit concentrirter Salzsäure neben Phtalsäure und salzsaurem Amidoacetophenon eine nicht unbeträchtliche Menge Phenacylphtalimid zurück. Dieses abweichende Ergebniss ist vielleicht auf eine verschiedene Concentration der angewandten Salzsäuren zurückzuführen.

Man kann in jedem solchen Falle den regenerirten Phtalimidkörper, der mit der Phtalsäure zusammen abfiltrirt wurde, durch Lösen der letzteren in kaltem Alkali oder kohlensaurem Alkali leicht isoliren.

Ein ähnlicher Fall der Rückbildung des Imids aus einer Aminsäure wurde von S. Gabriel kürzlich beschrieben ¹⁾: die Phtalylverbindungen des Diäthylenphenyltriamins, $C_6H_5N:(C_2H_4N:C_3H_4O_2)_2$, und des Aethylenphenyldiamins, $C_6H_5NH.C_2H_4.N:C_3H_4O_2$, geben Phtalaminsäuren, welche beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Salzsäure wieder in die Imidverbindungen zurückgehen.

Phenoxäthylamin, $C_6H_5OC_2H_4NH_2$.

Dampft man das Filtrat von der Phtalsäure und dem regenerirten Phenoxäthylphtalimid ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und versetzt mit Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus Alkohol lange flache Nadeln liefert, welche unzersetzt bei 215° schmelzen. Die im Vacuum über Kali und dann bei 100° getrockneten Krystalle enthalten:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}NOCl$
Cl	20.39	20.46 pCt.

Das Pikrat, $C_6H_5OC_2H_4NH_2.C_6H_3N_3O_7$, ist eine körnige Fällung kleiner, hellgelber Kryställchen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 15.08 pCt. Stickstoff (Theor. 15.26).

Das Chloroplatinat, $(C_6H_5OC_2H_4NH_2.HCl_2)PtCl_4$, scheidet sich in goldgelben, sternförmig gruppirten Nadelchen ab.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2226.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$
Pt	28.49	28.47 pCt.

Kalilauge scheidet aus dem salzsauren Salz die freie Base als farbloses Oel ab, welches destillirbar ist, sich in viel Aether löst, und begierig Kohlensäure anzieht unter Bildung eines krystallisirten Carbonates. Die destillirte Base hatte nach eintägigem Stehen über Kalk im Exsiccator schon Kohlensäure angezogen, denn sie brauste mit Salzsäure schwach auf und gab in der Analyse 1 pCt. Stickstoff zu wenig ¹⁾).

Versuche zur Amidirung eines halogenisirten Pyridinkerns mittelst Phtalimidkaliums sind nicht gelungen: α -Chlorchinolin, dessen Halogen mit Kaliumalkoholat sowie mit primären und secundären Basen reagirt, zeigte sich ohne Einwirkung auf Phtalimidkalium selbst bei 230°.

Dass Phtalimidkalium gegen Halogen im aromatischen Kern indess nicht unter allen Umständen unwirksam ist, zeigt die sehr energische Reaction zwischen Phtalimidkalium und Pikrylchlorid.

2.5 g Pikrylchlorid wurden mit 1.9 g Phtalimidkalium zusammengerieben, wobei Rosafärbung eintrat; als nun das Gemisch im Wasserbad erwärmt wurde, färbte sich von etwa 70° an die Masse zunächst roth, dann schmolz sie plötzlich, um alsbald zu erstarren. Die Masse wird mit Wasser und Alkohol ausgekocht, wobei Pikrylphtalimid als weisses Pulver (1.3 g) zurückbleibt. Aus Eisessig erhält man den Körper in grösseren, treppenförmig verwachsenen, weingelben Krystallen, die bei 259° unzersetzt schmelzen. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(NO_2)_3N : C_8H_4O_2$
C	46.88	46.93 pCt.
H	1.96	1.68 »

Kochende Natronlauge löst den Körper mit braunrother Farbe auf, kochende rauchende Salzsäure scheint nicht einzuwirken. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° werden Phtalsäure und Pikramid (Schmp. 188°) gebildet.

¹⁾ Im Anschluss an diese Versuche mit β -Bromphenetol hat Hr. Schreiber β -Brom-*p*-Kresyläther bereitet und gedenkt diesen und ähnliche halogenisirte Phenoläther in die entsprechenden Amine zu verwandeln. Auch γ -Brompropylphenoläther werden sich voraussichtlich (mit Hilfe von Trimethylenbromid) darstellen und mit Phtalimidkalium umsetzen lassen. Gabriel.