

Klumpen zusammenballt. Es lässt sich nicht direct krystallisiren; man reinigt es, indem man es mit heisser Salzsäure verreibt, absaugt, in heissem Wasser löst und mit Ammoniak wieder ausfällt.

Das so erhaltene Harz ist nun bedeutend reiner und kann aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln erhalten werden, welche bei 93° schmelzen. Die Analyse stimmt annähernd auf die Formel des  $\beta$ -Anilidopropylphtalimides,  $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5 \cdot NH) \cdot CH_3$ .

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2$		Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	72.85	71.58	70.84	—	—	
H	5.71	5.87	5.94	—	—	»
N	10.00	—	—	10.02	10.06	»

Die Spaltung des  $\beta$ -Anilidopropylphtalimides wurde durch Erhitzen mit etwa 5 Theilen concentrirter Salzsäure bei 190° bewirkt. Es resultirte neben Phtalsäure ein dunkles, nicht krystallisirendes Chlorhydrat, aus welchem mit Kali eine zwischen 250 — 260° siedende starke Base isolirt wurde. Sie ist zweifellos  $\beta$ -Phenylpropylendiamin,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ; doch reichte zur genauen Charakterisirung ihre Menge nicht aus.

#### 426. Julius Lohmann: Ueber das $\gamma$ -Phenoxypropylamin.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCXXXIV.]

(Eingegangen am 13. August.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von Ch. Schmidt<sup>1)</sup> und von R. Schreiber<sup>2)</sup> über Phenoxyäthylamin, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Gabriel ein Homologes dieser Base, das  $\gamma$ -Phenoxypropylamin und einige seiner Derivate dargestellt. An diese Versuche knüpfen sich einige Beobachtungen über das Verhalten des  $\gamma$ -Brompropylphenyläthers, welche weiter unten mitgetheilt werden.

#### I. $\gamma$ -Phenoxypropylamin,

##### 1. Darstellung des Brompropylphenyläthers.

Gestützt auf die Beobachtungen von Schreiber bei der Bereitung des Bromäthylkresoläthers richtete ich mein Bestreben zunächst dahin, bei der Darstellung des Brompropylphenyläthers eine Bildung von Trimethylenglycoldiphenyläther möglichst zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Schmidt, diese Berichte XXII, 3256.

<sup>2)</sup> Schreiber, diese Berichte XXIV, 189.

Ich löste zu dem Zwecke 3 g Natrium in 80—100 ccm abs. Alkohol auf, gab dann 13 g Phenol und fügte darauf 100 g Trimethylenbromid d. h. das 3—4fache der berechneten Menge hinzu. Diese Mischung wurde ungefähr 4 Stunden in einem Kolben auf dem Wasserbade am Rückflusskühler im Sieden erhalten, wobei sich Bromnatrium reichlich abschied. Darauf destillirte man den Alkohol, welcher einen Theil des überschüssigen Trimethylenbromids mit fortreisst, ab und leitete durch den in dem Kolben befindlichen Rest so lange Wasserdampf, als ein Oel überging. Letzteres besteht aus unangegriffenem Trimethylenbromid, Phenol und Brompropylphenyläther. Das Destillat wurde im Scheidetrichter mit Aether ausgezogen, das nach Verdampfung des Aethers erhaltene Oel zunächst zur Entfernung des Phenols mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und schliesslich wurde durch fractionirte Destillation das Trimethylenbromid von dem Brompropylphenyläther getrennt.

Bei dieser Operation hatte sich, ähnlich wie bei den entsprechenden Versuchen Schreiber's, gar kein Trimethylenglycoldiphenyläther gebildet. Die Ausbeute an Brompropylphenyläther betrug 46 pCt. der theoretischen.

Ich suchte nunmehr mein Ausgangsmaterial mit einem geringeren Ueberschuss (nämlich dem  $1\frac{1}{2}$  fachen der berechneten Menge) von Trimethylenbromid (41 g auf 15 g Natriumphenolat) darzustellen: beim Durchleiten von Wasserdampf durch das nach 4 stündigem Sieden erhaltene Product blieb nun ein braungefärbtes Oel im Kolben zurück, welches nach dem Erkalten sehr bald erstarrte und durch die Analyse als Trimethylenglycoldiphenyläther (2.5 g) erkannt wurde. Die Ausbeute an Brompropylphenyläther betrug jetzt ungefähr 40 pCt. der theoretischen, war also nur unbedeutend geringer als zuvor. Infolge dieses günstigen Resultates und im Hinblick auf den hohen Preis des Trimethylenbromids habe ich deshalb späterhin nach letzterem Verfahren gearbeitet.

Der  $\gamma$ -Brompropylphenyläther  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$  geht zwischen  $246—256^\circ$  unter leichter Zersetzung als schwach gefärbtes Oel von aromatischem Geruch über. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in fast allen andern Lösungsmitteln. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_9H_{11}OBr$	Gefunden
Br 37.20	36.10 pCt.

zeigt also, dass die Substanz nur annähernd rein ist. Für meine in Folgendem beschriebenen Versuche genügte jedoch das so bereitete Material vollständig.

Der als Nebenproduct gewonnene Trimethylenglycoldiphenyläther  $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot OC_6H_5$  wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die weissglänzenden Blättchen

schmelzen bei 61° und sind in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{15}H_{16}O_2$		Gefunden
C	78.94	79.27 pCt.
H	7.02	7.27 »

## 2. Brompropylphenyläther und Phtalimidkalium.

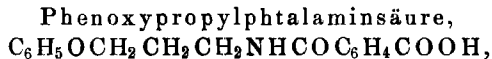
Ungefähr gleiche Gewichtsmengen von Brompropylphenyläther und Phtalimidkalium (die Moleculargewichte sind 215 und 186) werden mit einander möglichst innig vermengt und etwa eine Stunde lang im Oelbade auf 220° unter häufigem Umrühren erhitzt. Das Reactionsproduct, nach dem Erkalten eine harte braune Masse, wird längere Zeit zur Entfernung des gebildeten Bromkaliums mit Wasser ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisirt, nachdem man der fein gepulverten Substanz die geringen beigemischten Mengen Phtalimid mit kalter Natronlauge entzogen hat. Die beinahe weissen Nadeln schmelzen bei 88°. Die Ausbeute an  $\gamma$ -Phenoxypropylphtalimid,  $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2N : C_8H_4O_2$  betrug 80 pCt. der Theorie. Es ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{17}H_{15}O_3N$		Gefunden	
		I.	II.
C	72.59	72.26	— pCt.
H	5.34	5.63	— »
N	4.98	—	5.03 »

### a) *Phenoxypropylphtalimid und Kalilauge.*

Die Phtalylverbindung wird mit verdünnter Kalilauge bis zur vollständigen Lösung erhitzt und die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen. Durch Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction trübt sich die Flüssigkeit unter Bildung einer weissen Emulsion, die sich aber sehr schnell zu einem dicken, flockigen, weissen Niederschlag verdichtet und aus.



besteht. Durch wiederholtes Lösen derselben in Ammoniak, Filtriren und Wiederausfällen mit Salzsäure erhält man die Säure als weisses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 134°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{17}H_{17}O_4N$		Gefunden
C	68.22	68.30 pCt.
H	5.68	5.99 »

Der Körper ist in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Alkohols unlöslich. Die Ausbeute entspricht der Theorie.

Ein Theil der Säure wurde in Alkohol gelöst und aus der Lösung das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt. Hierbei trat schon, ehe das Ammoniak gänzlich verschwunden war, eine Trübung ein, die sich bald zu einem flockigen Niederschlag verdichtete und aus Phenoxypropylphtalimid bestand. Eine solche Rückbildung des Imids aus der Aminsäure ist mehrfach <sup>1)</sup> bei analogen Operationen beobachtet worden. Eine neutrale Lösung der Säure in Ammoniak giebt durch Silbernitrat das Silbersalz als gallertartigen Niederschlag, der beim Erwärmen sich zu einem weissen, krystallinischen Brei zusammenzieht.

Silberbestimmung:

Ber. für $C_{17}H_{16}O_4NAg$	Gefunden
Ag 26.60	26.55 pCt.

b) *Phenoxypropylphtalaminsäure und Salzsäure.*

Durch ungefähr einstündiges Kochen der Aminsäure mit der 5—6 fachen Menge concentrirter Salzsäure auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhält man unter Abspaltung von Phtalsäure Phenoxypropylaminchlorhydrat. Ein kleiner Theil der Aminsäure wird hierbei wieder in Phenoxypropylphtalimid zurückverwandelt, welches zugleich mit der Phtalsäure abfiltrirt und alsdann durch Waschen mit Ammoniak von letzterer befreit werden kann. Die filtrirte Lösung des Chlorhydrats wird zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit wenig Wasser aufgenommen, filtrirt und wieder eingedampft. Salzsäures  $\gamma$ -Phenoxypropylamin,  $(C_6H_5OCH_2CH_2CH_2NH_2)HCl$ , bleibt dabei als gelbliche Masse zurück, die aus Alkohol in glänzenden, schwach gelbgefärbten Blättchen krystallisirt. Schmelzpunkt  $168^\circ$ .

Ber. für $C_9H_{14}NOCl$	Gefunden
Cl 18.93	19.12 pCt.

Aus 32 g Phenoxypropylphtalaminsäure erhielt ich 10 g Phenoxypropylaminchlorhydrat und 8 g Phenoxypropylphtalimid.

Aus dem Chlorhydrat wurden ein Platindoppelsalz und ein Pikrat dargestellt, welche beide gut krystallisiren.

Analyse des

Pikrats,  $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2NH_2$ ,  $C_6H_3N_3O_7$ .

Ber. für $C_{15}H_{16}O_8N_4$	Gefunden
N 14.73	14.84 pCt.

Analyse des

Platindoppelsalzes,  $(C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Ber. für $C_{18}H_{26}O_2N_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt 27.31	27.43 pCt.

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XXII, 2226; Schmidt, diese Berichte XXII, 3256.

Giebt man zu einer möglichst concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Phenoxypropylamins festes Kaliumhydroxyd, so scheidet sich die Base als dunkelbraun gefärbte, stark alkalisch riechende Oelschicht ab, welche, nachdem sie von der wässrigen Schicht getrennt und mit Kaliumhydroxyd getrocknet ist, bei 241—242° unter einem Druck von 766 mm als wasserhelle, ölige Flüssigkeit überdestillirt. An der Luft zieht das

$\gamma$ -Phenoxypropylamin,  $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot NH_2$ , begierig Kohlensäure an unter Bildung krystallinischer Krusten. Bei niederer Temperatur wird die Base fest; sie schmilzt indessen schon bei Zimmertemperatur.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_9H_{13}ON$		Gefunden
C	71.52	71.66 pCt.
H	8.60	8.76 »

Aus Phenoxypropylaminchlorhydrat und Benzoylchlorid erhält man  $\gamma$ -Phenoxypropylbenzamid,  $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , indem man 1 g des Chlorhydrats in Wasser löst, die berechnete Menge (1 Molekül) Benzoylchlorid hinzugeibt und nach Zusatz von etwas mehr als zwei Molekülen Natronhydrat unter Abkühlung das Ganze tüchtig durchschüttelt. Es scheidet sich sofort ein fester krystallinischer Körper ab, der aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 118° anschießt:

Ber. für $C_{16}H_{17}O_2N$		Gefunden
C	75.29	75.39 pCt.
H	6.66	6.86 »

Phenoxypropylharnstoff,  $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot NHCONH_2$ , entsteht, wenn man 1 g salzsaures Phenoxypropylamin in Wasser löst und unter Zusatz von 1 Molekül Kaliumcyanat (0.43 g) auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft. Zieht man den Rückstand mit heissem absolutem Alkohol aus, so krystallisirt nach genügendem Einengen der alkoholischen Lösung beim Erkalten der Harnstoff in silberweissen Blättchen vom Schmp. 114° aus.

Analyse:

Ber. für $C_{10}H_{14}O_2N_2$		Gefunden
N	14.43	14.40 pCt.

Durch Behandeln der heissen wässrigen Lösung des Phenoxypropylaminchlorhydrats mit einer heissen Lösung von Natriumnitrit erhielt ich den

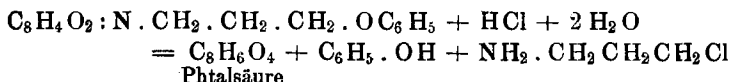
Trimethylenglycolmonophenyläther,  $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2OH$ , in Form eines Oeles; es wurde mit Aether aufgenommen und destillirt, wobei es zwischen 249—250° unter einem Druck von 764 mm als bräunlich gefärbte, ölige Flüssigkeit überging.

Die Analyse ergab:

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	Gefunden
C	71.05	70.97 pCt.
H	7.89	7.90 »

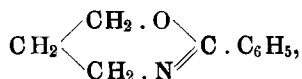
c) *Phenoxypropylphtalimid und Salzsäure.*

Ich erhitzte 30 g Phenoxypropylphtalimid mit 100 ccm rauchender Salzsäure 4—5 Stunden lang im Einschlussrohr auf 180—185° in der Erwartung, bequemer und reichlicher als bei dem vorher beschriebenen Versuche salzsaures Phenoxypropylamin zu erhalten. Nach dem Erkalten des Rohres wurde die ausgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Der abfiltrirte, feste Theil enthielt neben Phtalsäure noch eine kleine Menge unzersetzt gebliebenen Phenoxypropylphtalimids, welches letzteres mit Ammoniak von der Phtalsäure befreit wurde, und überdies kleine Mengen eines Farbstoffes, welcher der ammoniakalischen Lösung tiefrothe Färbung ertheilte. Der Farbstoff ist wahrscheinlich Phenolphtalein. Beim Oeffnen des Rohres war nämlich ein starker Phenolgeruch bemerkbar. Da sich aus dem Phenoxypropylphtalimid durch die Einwirkung der Salzsäure Phenol gebildet hatte, so war der Process vermuthlich nach der Gleichung



verlaufen, das heisst, gleichzeitig  $\gamma$ -Chlorpropylamin zu erwarten. Um letzteres nachzuweisen, wurde die filtrirte salzsaure Lösung eingedampft und der verbliebene Rückstand zur gänzlichen Trennung von Phtalsäure mehrmals in wenig Wasser gelöst, filtrirt und wieder eingedampft. Zum Schlusse blieb ein durchsichtiger brauner Syrup, der beim Erkalten erstarrte, bei kurzem Stehen an der Luft aber zerfloss. Durch Umkrystallisiren der erstarrten Masse aus wenig Amylalkohol erhielt ich ein weisses krystallinisches Pulver, welches aber noch immer stark verunreinigt war. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen deuteten indess bereits auf  $\gamma$ -Chlorpropylaminchlorhydrat,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , hin.

Zum Nachweis der  $\gamma$ -halogenisirten Base versuchte ich aus dem rohen Salze durch Natronlauge und Benzoylchlorid die Benzoylverbindung zu bereiten und diese nach dem Vorgang von Elfeldt<sup>1)</sup> durch Destillation mit alkalihaltigem Wasser in Phenylpentoxazolin,



<sup>1)</sup> Inaugur.-Dissert., Berlin 1891.

zu verwandeln. In der That machte sich der Geruch des letzteren deutlich bemerkbar, doch war die Quantität des Körpers sehr gering, so dass er durch die Analyse nicht festgestellt werden konnte. Schliesslich gelang der Nachweis des  $\gamma$ -Chlorpropylamins auf folgende Weise. Aus dem unreinen Chlorhydrat wurde ein Platindoppelsalz dargestellt und zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene gelbe Krystallpulver zeigte die richtige Zusammensetzung  $(C_3H_8ClN)_2H_2PtCl_6$ ; zur Bestimmung des Platins wurde die wässrige Lösung des Salzes heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Analyse:

Ber. für $C_6H_{18}N_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt 33.00	32.80 pCt.

Das Doppelsalz zersetzt sich bei  $220^\circ$ .

Das Filtrat vom Schwefelplatin, welches nunmehr reines salzsaures Salz enthielt, wurde zur Trockne eingedampft und mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Bei langsamem Verdampfen über Schwefelsäure schied sich das Pikrat des  $\gamma$ -Chlorpropylamins,  $C_3H_8ClN \cdot C_6H_3N_3O_7$ , in schönen gelben Krystallen ab. Diese wurden aus Wasser umkrystallisirt. Schmp.  $139^\circ$ .

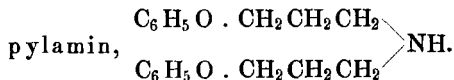
Die Analyse ergab:

Ber. für $C_9H_{11}O_7N_4Cl$	Gefunden
Cl 11.01	11.29 pCt.

## II. Verhalten des Brompropylphenyläthers gegen einige Agentien.

### 1. Brompropylphenyläther und Ammoniak.

Man erhitzt 12 g Phenoxypropylbromid mit 15—20 ccm 10 pCt. alkoholischem Ammoniak im Rohr 2—3 Stunden auf  $100^\circ$ . Der beim Erkalten erstarrte Rohrinhalt wird nach Verjagung des Alkohols zur Entfernung des gebildeten bromwasserstoffsäuren primären Amins mit kaltem Wasser ausgelaut, dann in heissem Wasser gelöst und zur Abscheidung der freien Base mit Kalilauge behandelt. Das mit Aether extrahirte basische Oel geht erst oberhalb  $300^\circ$  bei der Destillation über, und besteht aus  $\gamma$ -Diphenoxypropylamin,



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{18}H_{23}O_2N$	Gefunden
C 75.78	75.73 pCt.
H 8.07	8.25 »

Die Menge des neben der secundären Base auftretenden primären Amins ( $\gamma$ -Phenoxypropylamin) ist nicht bedeutend.

Beim Verreiben mit Salzsäure erhielt ich aus der secundären Base ein in Wasser sehr schwer lösliches, salzsaures Salz, das aus Alkohol in weisslichen, beinahe durchsichtigen Nadeln anschoss. Schmelzpunkt 206°.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{18}H_{24}O_2NCl$	Gefunden
Cl 11.04	11.25 pCt.

Durch Versetzen einer heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Diphenoxypropylamins mit einer Lösung von Natriumnitrit trübte sich dieselbe sofort unter Abscheidung eines Oels, welches sehr bald erstarrte und aus Diphenoxypropylnitrosoamin,  $(C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2)_2 : N \cdot NO$ , bestand; es wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die in fast allen Lösungsmitteln leicht löslichen, schwach gelbgefärbten, glänzenden Krystallblättchen schmolzen bei 60—61°; sie sind in Wasser unlöslich.

Ber. für $C_{18}H_{22}O_2N_2$	Gefunden
N 8.91	8.99 pCt.

Versuche, das Nitrosoamin in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure in das entsprechende Hydrazin zu verwandeln, blieben erfolglos; es trat vielmehr Spaltung der Verbindung in Ammoniak und  $\gamma$ -Diphenoxypropylamin ein.

## 2. Brompropylphenyläther und Anilin.

Man erwärmt 12 g Brompropylphenyläther mit einem Ueberschuss von Anilin (etwa 15 g) zwei Stunden lang auf dem Wasserbade. Sodann wird zur Verjagung des überschüssigen Anilins Wasserdampf durch das Product geleitet, wobei das gebildete Anilinbromhydrat in Lösung geht, während ein Oel sich abscheidet. Letzteres verreibt man mit Salzsäure und versetzt die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge. Hierbei scheidet sich

$\gamma$ -Phenoxypropylanilin,  $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot NHC_6H_5$ , ab, das oberhalb 300° unzersetzt als braungefärbtes Oel von basischem Geruch destillirt. Nach längerem Stehen erstarrt es, schmilzt aber schon bei 32°.

Ber. für $C_{15}H_{17}ON$	Gefunden
N 5.76	6.14 pCt.

Die Base ist löslich in Aether, Alkohol und fast allen anderen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers.

Das salzsaure Salz der Base erhielt ich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in grauen, nadelförmigen Krystallen, welche bei 164° sinterten und bei 170° schmolzen.

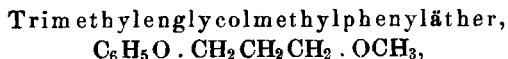
Ber. für $C_{15}H_{18}ONCl$	Gefunden
Cl 12.70	12.81 pCt.



Das Salz wird beim Erwärmen mit Wasser theils gelöst, theils in Salzsäure und freie Base gespalten.

### 3. Brompropylphenyläther und Natriummethylat.

Brompropylphenyläther wird mit einer äquivalenten Menge Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ungefähr 2—3 Stunden im Sieden erhalten. Darauf wird der Alkohol abdestillirt und der Rest mit Wasser aufgenommen, wobei ein Oel zurückbleibt, welches bei 230—231° als wasserklare Flüssigkeit überdestillirt und aus



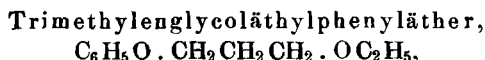
besteht.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gefunden
C 72.28	72.02 pCt.
H 8.43	8.61 »

### 4. Brompropylphenyläther und alkoholisches Kali.

Man kocht 5 g Brompropylphenyläther mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge 2 Stunden lang am Rückflusskühler. Nach Verjagung des Alkohols wird das Reactionsproduct mit Wasser aufgenommen, das ausgeschiedene Oel mit Aether extrahirt und durch Destillation gereinigt. Der entstandene



geht bei 328—330° und 760 mm Druck als wasserhelle ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch über. Das alkoholische Kali hat also im vorliegenden Falle ebenso gewirkt wie Kaliumäthylat.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Gefunden
C 73.33	73.51 pCt.
H 8.88	8.75 »

### 5. Brompropylphenyläther und Cyankalium.

Das Verhalten des Brompropylphenyläthers gegen Cyankalium erschien mir deswegen von besonderem Interesse, weil die entsprechende Aethylverbindung nach Schreiber (l. c.) durch Cyankalium nicht in Cyanäthylphenyläther übergeht, sondern eine nicht völlig aufgeklärte Umsetzung erleidet, bei welcher unter Anderem merkwürdigerweise der Diphenyläther des Glycols entsteht.

Es ergab sich nun, dass in der Propylreihe die Reaction normal verläuft, d. h. das Halogen gegen Cyan ausgetauscht wird.

Ich erhitzte 20 g Brompropylphenyläther mit 18 g Cyankalium, welche in 36 ccm Wasser gelöst waren, unter Zusatz von 180 ccm Alkohol 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler. Der Inhalt des Kolbens wurde darauf durch Kochen von Alkohol befreit, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ungelöst bleibende Oel mit Aether extrahirt. Letzteres destillirte bei 287—289° und einem Barometerstand von 765 mm als wasserhelle ölige Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit zu strahlenförmig angeordneten weissen Nadeln erstarrte; sie wurden durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol von anhängenden Oeltröpfchen befreit.

Die neue Verbindung schmilzt bei 45—46°, löst sich leicht in den üblichen Mitteln und besteht aus

$\gamma$ -Phenoxypropylcyanid ( $\gamma$ -Phenoxybutyronitril),  
 $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ .

Ber. für $C_{10}H_{11}ON$	Gefunden
N 8.69	8.92 pCt.

Etwa 3 g Phenoxypropylcyanid wurden unter Abkühlung mit 9—10 ccm conc. Schwefelsäure versetzt. Das Cyanid löste sich unter bedeutender Erwärmung. Nach ungefähr 5—6stündigem Stehen wurde die Lösung mit wenig Wasser vermischt, worauf sich ein weisses Krystallpulver ausschied. Nach dem Abfiltriren und mehrmaligem Waschen mit absolutem Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 211°. Ich hatte erwartet, aus dem Cyanid mittelst Schwefelsäure lediglich ein Säureamid zu bekommen.

Die Analysen zeigten aber, dass ausser der vermutheten Anlagerung von Wasser eine Sulfonirung stattgefunden hatte. Der Körper erwies sich nämlich als

Monosulfosäure des  $\gamma$ -Phenoxybutyramids,  
 $HSO_3 \cdot C_6H_4O \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ .

Ber. für $C_{10}H_{13}O_3NS$	Gefunden
C 46.33	46.23 — pCt.
H 5.02	5.17 — »
N 5.40	— 5.59 »

Die Sulfosäure lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. In Alkohol ist sie unlöslich, ebenso in Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Die schwefelsäurehaltige Mutterlauge wurde in der Wärme mit Baryumcarbonat übersättigt, die Flüssigkeit von dem gebildeten Baryumsulfat und überschüssigen Carbonat abfiltrirt und eingedampft. Aus dem Rückstand erhielt ich durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser das Baryumsalz der Sulfosäure,  $(SO_3C_6H_4OCH_2CH_2CH_2CONH_2)_2Ba$ , in grossen weissen Krystallen, die erst bei sehr hoher Temperatur verkohlen und von Alkohol nicht gelöst werden.

Ber. für $C_{20}H_{24}O_{10}N_2S_3Ba$	Gefunden
Ba 20.98	21.38 pCt.

Zur Verseifung des Phenoxypropylcyanids wurden 4 g desselben mit 20 cem rauchender Salzsäure im Rohr 2 Stunden lang auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Der Inhalt des Rohrs bestand nun aus 2 Schichten, deren obere beim Erkalten sofort erstarrte. Sie wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Ligroin umkrystallisirt. — Die so gewonnene

$\gamma$ -Phenoxybuttersäure,  $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot COOH$ , krystallisirt in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $60^{\circ}$ .

Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$	Gefunden
C 66.66	66.97 pCt.
H 6.66	6.69 »

Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat erhielt ich das Silbersalz als weisse Gallerte, die sich sehr bald zu einem weissen Krystallpulver zusammenzog. Es zersetzt sich bei  $200^{\circ}$  und färbt sich an der Luft dunkel:

Ber. für $C_{10}H_{11}O_3Ag$	Gefunden
Ag 37.63	37.45 pCt.

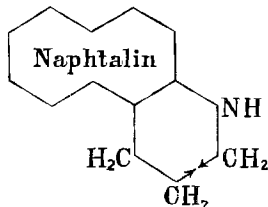
#### 427. Eug. Bamberger und Rudolf Müller: Ueber Tetrahydrüre des $\beta$ -Naphtochinolins und $\beta$ -Naphtochinaldins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft zu München.]

##### VIII. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.

(Eingegangen am 1. August.)

$\beta$ -Naphtochinolin wird durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure in ein Tetrahydrür verwandelt, welches — seine secundärbasischen Reactionen lassen darüber keinen Zweifel — durch die Formel:



$\beta$ -Tetrahydronaphtochinolin

darzustellen ist.