

Das Pikrat, $\text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, krystallisirt aus einer erkaltenden Lösung in langen Nadeln, welche oberhalb 170° erweichen und bei circa 185° schmelzen:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}$	Gefunden
S 5.25	5.71 pCt.

503. S. Gabriel: Ueber die Darstellung primärer Amine mittelst Phtalimidkaliums.

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

(Eingegangen am 12. October.)

Das Verfahren zur Umwandlung organischer Haloëdderivate in primäre Amine, welches vor 3 Jahren in diesen Berichten¹⁾ mitgetheilt worden ist, hat sich seitdem in zahlreichen Fällen bewährt. Das Phtalimidkalium ist bis jetzt erfolgreich mit folgenden Halogenverbindungen in Wechselwirkung gebracht worden:

1. Halogenisirte Kohlenwasserstoffe: Methyljodid^{1a)}, Methylenjodid²⁾, Aethyljodid^{1a)}, Aethylenbromid^{1) 3) 4)}, Aethylenchlorobromid^{3) 5)}, Aethylenchlorid^{3) 5)}, Allylbromid²⁾, Trimethylenchlorobromid⁵⁾, Trimethylenbromid⁶⁾, *i*-Butylbromid²⁾, *i*-Amylbromid²⁾, Benzylchlorid¹⁾, *o*-⁷⁾ und *m*-⁸⁾Xylylbromid, Styrylbromid⁹⁾, Mesitylbromid¹⁰⁾, *o*-⁷⁾ und *m*-⁸⁾Xylylenbromid.

2. Halogenisirte Nitrokohlenwasserstoffe: *o*-¹⁾, *m*-¹¹⁾ und *p*-¹²⁾Nitrobenzylchlorid, Pikrylchlorid¹³⁾.

3. Halogenisirte Nitrile: Brom-¹⁴⁾ und Chlorbutyronitril^{14) 15)}, *o*-Cyanbenzylchlorid¹⁾.

4. Halogenisirte Alkohole bzw. Phenoläther: Dichlorhydrin^{16) 16a)}, β -Bromphenetol^{13) 17)}, β -Bromäthylkresoläther¹⁷⁾, γ -Brompropylphenoläther¹⁸⁾.

5. Halogenisirte Ketone: Chloraceton¹⁶⁾, Bromacetophenon und dessen Nitroproduct¹³⁾, Brompropiophenon¹³⁾, Desylbromid²⁾.

6. Halogenisirter Ester: Chloressigester^{16) 19)}.

1) S. Gabriel, diese Berichte XX, 2224.

1a) Gräbe und Pictet, ebend. XVII, 1174.

2) A. Neumann, ebend. XXIII, 994.

3) S. Gabriel, ebend. XXI, 566.

4) S. Gabriel, ebend. XXII, 1137.

5) O. Seitz, ebend. XXIV, 2624.

6) S. Gabriel und Weiner, ebend. XXI, 2684.

7) H. Strassmann, ebend. XXI, 576.

Sieht man ab von dem Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ und Desylbromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, so sind die aufgezählten Verbindungen insgesamt primäre Haloidderivate, d. h. sie enthalten die Gruppe $\cdot CH_2X$ ($X = Cl, Br, J$).

Es lässt sich voraussehen, dass secundäre oder gar tertiäre Halogenide sich entweder garnicht oder doch viel schwieriger mit Phtalimidkalium umsetzen werden, falls nicht in ihnen, wie bei dem genannten Desylbromid oder Pikrylchlorid das Halogen durch die Nachbarschaft mehrerer negativer Gruppen (z. B. $\cdot C_6H_5$, $\cdot NO_2$, $\cdot COC_6H_5$) gelockert ist.

Versuche über das Verhalten tertiärer Halogenide gegen Phtalimidkalium sollen demnächst in Angriff genommen werden.

Mit secundären Halogeniden, und zwar nur solchen, welche gleichzeitig ein primär gebundenes Halogen enthalten, sind dagegen bereits vor längerer Zeit einige Versuche ausgeführt, aber noch nicht beschrieben worden; sie haben zu keinem Resultat geführt: während nämlich Trimethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ ebenso wie Aethylenbromid mit der grössten Leichtigkeit reagiren (s. oben), ist nach Versuchen des Hrn. H. K. Günther das Propylenbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ selbst bei 200° ohne jede Wirkung auf Phtalimidkalium; ebenso wenig liess sich die gewünschte Umsetzung mit Styrolbromid $C_6H_5CHBr \cdot CH_2Br$ erzielen.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob secundäre Halogenderivate überhaupt in der angedeuteten Weise reagiren können, habe ich die einfachste Verbindung dieser Art, das Isopropylbromid geprüft und des Vergleichs halber auch das Verhalten des Normalpropylbromid in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Normalpropylbromid

wird mit Phtalimidkalium in dem Mengenverhältniss 6:4 (berechnet 6:9) zusammengebracht; der Ueberschuss an Bromid hatte den Zweck, das

⁸⁾ R. Brömme, ebend. XXI, 2700.

⁹⁾ Die Versuche werden demnächst publicirt.

¹⁰⁾ S. Landau, die Abhandlung erscheint demnächst.

¹¹⁾ S. Gabriel und Hendess, ebend. XX, 2869.

¹²⁾ H. Salkowski, ebend. XXII, 2142; A. Hafner, ebend. XXIII, 337.

¹³⁾ Chr. Schmidt, ebend. XXII, 3249.

¹⁴⁾ S. Gabriel, ebend. XXII, 3335.

¹⁵⁾ S. Gabriel, ebend. XXIII, 1779.

¹⁶⁾ C. Goedeckemeyer, ebend. XXI, 2684.

^{16a)} S. Gabriel, ebend. XXII, 224.

¹⁷⁾ R. Schreiber, ebend. XXIV, 170.

¹⁸⁾ J. Lohmann, ebend. XXIV, 2633.

¹⁹⁾ S. Gabriel und Kroseberg, ebend. XXII, 426.

Salz gehörig zu durchtränken, um eine völlige Umsetzung zu erleichtern. Das Gemisch wurde im Rohr etwa 5 Stunden lang (es genügt wohl auch kürzere Zeit) auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten war kein Druck bemerkbar. Das Product bestand aus einem durchscheinenden Syrup, welcher mit Wasser zur Verjagung des überschüssigen Bromides gekocht wurde und alsdann beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrte.

Letztere krystallisirt, wenn man sie in einer kleinen Menge heissen Alkohols gelöst hat, beim Erkalten in derben, farblosen Säulen oder Platten, schmilzt unter vorangehendem Erweichen bei 66°, siedet bei 282—283° unter 756 mm Druck und besteht, wie eine von Hrn. G. Pinkus ausgeführte Analyse zeigt, aus dem erwarteten

n-Propylphthalimid $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	69.84	69.97 pCt.
H	5.82	5.97 »

i-Propylbromid

wirkt, wie der Versuch zeigte, viel schwerer auf das Kaliumsalz ein. Als man eine Mischung in denselben Mengenverhältnisse, wie sie oben angewandt worden ist, nämlich 9 Bromid auf 6 Phthalimidkalium im Rohr 7 Stunden lang auf 160—170° erhitzt hatte, war noch keine merkliche Reaction eingetreten, da die Blättchen des Kaliumsalzes noch unverändert erschienen. Die Temperatur wurde deshalb nunmehr 8 Stunden lang 190° erhalten; jetzt war der Rohrinhalt bräunlich geworden und bestand theils aus einer leicht beweglichen Flüssigkeit (überschüssigem Bromid) theils aus langen Krystallnadeln von Phthalimid, theils aus einer radialfaserigen, niedrig schmelzenden Masse. Beim Oeffnen des Rohres entwich in ziemlich erheblichen Mengen ein mit russender Flamme brennendes Gas, welches Bromwasser entfärbte, also wohl aus Propylen bestand. Die flüssigen und festen Producte wurden durch Kochen mit Wasser vom überschüssigen Bromid befreit. Der ungelöst gebliebene Antheil, eine von Krystallen durchsetzte Masse, erstarrte beim Erkalten zu einer Krystallkruste, welche feingepulvert und durch mehrmaliges inniges Verreiben mit verdünnter Natronlauge von Phthalimid befreit wurde. Durch Umkrystallisiren aus einer kleinen Menge warmen Alkohols ergab sie lange, farblose, etwas abgeflachte Nadeln, welche bei 85° schmolzen und bei 272—273° und 256 mm Druck destillirten. Die Substanz ist der Analyse zufolge

i-Propylphthalimid $C_8H_4O_2 : N \cdot CH : (CH_3)_2$.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	69.84	69.46 pCt.
H	5.82	5.99 »

Die Isoverbindung schmilzt also 19° höher und siedet 10° niedriger als das Normalpropylderivat.

Da sich die Amine durch Destillation mit Phtalsäure sehr leicht in die Alkylphtalimide verwandeln lassen, so bieten letztere ein bequemes Mittel, gegebenen Falls Normalpropylamin und Isopropylamin von einander zu unterscheiden.

Bei der geschilderten Einwirkung des Isopropylbromids beträgt die Ausbeute an *i*-Propylphtalimid über 50 pCt. der Theorie und wird sich gewiss durch Wahl einer etwas niedrigeren Temperatur steigern lassen, da dann die Nebenreaction



zurücktreten dürfte.

Hiernach scheint *i*-Propylphtalimid das bequemste Ausgangsmaterial zur Bereitung von *i*-Propylamin zu sein, da die Abspaltung eines Amins aus seiner Phtalylverbindung erfahrungsgemäss keine Schwierigkeiten macht.

Bisher ist nämlich das *i*-Propylamin nur aus dem nicht ganz leicht zugänglichen *i*-Propylcarbylamin $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{N} : \text{C}$ in etwas grösseren Mengen bereitet worden ¹⁾, während die scheinbar bequemere Methode — Einwirkung von Ammoniak auf *i*-Propyljodid — nach H. Jahn's Beobachtung ²⁾ nur Spuren von *i*-Propylamin neben Propylen, Polypropylenen und Jodwasserstoff ergeben hat.

Auch das tertiäre Butyljodid wird nach Hofmann ³⁾ durch Ammoniak in Jodwasserstoff und Kohlenwasserstoffe zerlegt: trotzdem erscheint es, im Hinblick auf die vorangegangenen Beobachtungen wohl möglich, dass auch das tertiäre Jodid resp. Bromid mit Phtalimidkalium sich zum tertiären Butylphtalimid umsetzen wird.

¹⁾ A. Gautier, Ann. Chem. Pharm. 149, 159; Siersch, ebend. 148, 263.

²⁾ Diese Berichte XV, 1288.

³⁾ Ebend. VII, 513.