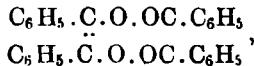


206. Aug. Basse und Heinr. Klinger:

Zur Kenntniss der Butyroïne und des Isovaleroïns.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

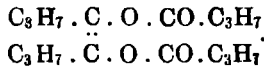
Die Körper, die durch Einwirkung von Natrium oder Natrium-amalgam auf organische Säurechloride entstehen, wurden für die verdoppelten Säureradicale, für α -Diketone gehalten, bis der Eine von uns in Gemeinschaft mit Standke und mit Schmitz in ihnen Ester von Acetylglykolen erkannte¹⁾. So war für das sogenannte Isobenzil, das sich beim Behandeln von ätherischem Benzoylchlorid mit Natrium-amalgam bildet, durch mehrere Umsetzungen und auch durch Molekulargewichtsbestimmung die Formel eines Diphenylacetylglykoldibenzoats,



festgestellt worden. Nicht ganz so sicher war dies für das Freund-sche Dibutyryl und das von Brühl zuerst dargestellte Diisovaleryl geschehen, insofern die aus ihnen durch Verseifung entstehenden indifferenten Körper noch bestimmter als aliphatische Benzoinë, als α -Ketole²⁾, gekennzeichnet werden mussten. Um diese Lücke auszufüllen, sind folgende Versuche angestellt worden; ihre Veröffentlichung hat sich aus äusseren Gründen verzögert³⁾.

Darstellung des sogenannten Dibutyryls

(Di- n -propylacetylglykol-di- n -butyrat),



Wir arbeiteten im Wesentlichen nach Münnichmeyer's Vorschrift⁴⁾, die auch Klinger und Schmitz⁵⁾ benutzt haben: Einwirkung von drahtförmigem Natrium auf ätherisches n -Butyrylchlorid. Wir beobachteten dabei, dass bei Anwendung möglichst trockner und salzsäurefreier Körper die Einwirkung nur ganz ausserordentlich langsam vor sich geht; sie trat aber sofort ein, wenn wir eine geringe Menge nicht getrockneten Aethers hinzufügten, was auch der neueren Erklärung dieser Reaction entspricht; wir kommen hierauf am Schluss unserer Mittheilung nochmals zurück.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1264, 1271.

²⁾ Diese Berichte 22, 2214; 23, 2421, 2427.

³⁾ Vergl. Aug. Basse, Ueber die aus aliphatischen Säurechloriden durch Einwirkung von Natrium entstehenden Producte. Inaug.-Dissertation, Rostock 1893.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 153, 1843.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 1271.

Die Reinigung des sogenannten Dibutyryls geschah in der früher angegebenen Weise; es ging bei 13 mm Druck zwischen 119° und 130° als fast farbloses, wenig riechendes Oel über. Klinger und Schmitz hatten bei 22 mm¹⁾ Druck die Siedetemperatur zu 155—165° gefunden.

I. 0.1730 g Sbst.: 0.4308 g Kohlensäure, 0.1595 g Wasser.

II. 0.1475 g » 0.3637 g » 0.1345 g »

$C_{16}H_{28}O_4$. Ber. C 67.55, H 9.93.

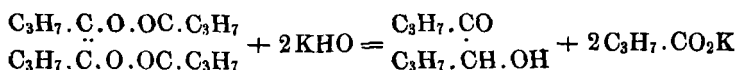
Gef. I. » 67.91, » 10.32.

II. » 67.20, » 10.19.

Klinger und Schmitz haben durch Verseifen dieser Substanz mit alkoholischem Kali, neben Buttersäure, eine Verbindung erhalten, die sie als

Butyroïn, $C_3H_7.CO.CH(OH).C_3H_7$,

betrachten. Es hat sich als ertragvoller herausgestellt, die Verseifung statt mit alkoholischem mit wässrigem Alkali auszuführen. Wir erhitzen 10 Th. des sogenannten Dibutyryls mit 12 Th. Kalihydrat (1:2 Mol.) und 50 Th. Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler im Paraffinbade zum Kochen. Wir erhielten derart an Butyroïn und Buttersäure beinahe die Ausbeuten, die durch die Gleichung



verlangt werden; z. B. aus 28 g sogenannten Dibutyryls 13 g Buttersäure vom Sdp. 163—164° und fast ebenso viel Butyroïn. Die Buttersäure wurde in ihr Kalksalz übergeführt und dieses analysirt; Kalk- und Wasser-Gehalt entsprachen genau der Formel $(C_3H_7.COO)_2Ca + 2H_2O$.

Das Butyroïn geht bei 13 mm Druck zwischen 80° und 110° als ganz schwach gelblich gefärbtes Oel über. Auch bei vermindertem Druck ist die Destillation von einer geringen Zersetzung begleitet.

I. 0.1687 g Sbst.: 0.4154 g Kohlensäure, 0.1695 g Wasser.

II. 0.1535 g » 0.3760 g » 0.1530 g »

$C_8H_{16}O_2$. Ber. C 66.61, H 11.19.

Gef. I. » 67.15, » 11.27.

II. » 66.80, » 11.15.

Das Butyroïn reducirt wie das Benzoin warme Fehling'sche Lösung; es wird, gleichfalls dem Benzoin entsprechend, wie schon Klinger und Schmitz gezeigt haben, durch andauerndes Erhitzen mit der 5-fachen Menge 20-proc. Kalilauge unter Durchsaugen kohlenstofffreier Luft fast vollständig gelöst und zum Theil in Dipropylglykolsäure übergeführt. Wir erhielten diese Säure in rein weissen, fettglänzenden Nadeln vom Schmp. 78°. Rafalsky²⁾ giebt für die

¹⁾ Nicht 12 mm, wie a. a. O. angegeben ist.

²⁾ Vergl. Beilstein, Organ. Chemie 3. Aufl., I, 578.

aus Oxalester, Propyljodid und Zink erhaltene Säure den Schmp. 80—81° an; an der Identität beider Säuren ist wohl kaum zu zweifeln. Doch wollen wir bemerken, dass es uns nicht gelungen ist, nach Rafalsky's Vorschrift eine krystallisirte Säure zu erhalten.

Die Di-*n*-propylglykolsäure, $(C_3H_7)_2C(OH)COOH$, die wir aus dem Butyroïn nur in schlechter Ausbeute erhielten, ist in heissem Wasser leicht löslich; beim Schmelzen und mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich leicht; ihre Silber- und Baryum-Salze sind leicht löslich, das Letztere scheidet sich beim Einengen seiner Lösung in krystallinischen Krusten ab.

Da wir von der reinen Säure nur wenig zur Verfügung hatten, haben wir uns mit der Analyse begnügt; sie wurde dazu bei 100° getrocknet.

- I. 0.1630 g Sbst.: (im Schiffchen verbrannt) 0.2360 g Kohlensäure,
0.0994 g Wasser.
II. 0.1289 g Sbst.: 0.0665 g Baryumsulfat.
 $C_{16}H_{30}O_8$ Ba. Ber. C 39.50, H 6.64, Br 30.15.
Gef. » 39.49, » 6.82, » 30.36.

Verhalten von Butyroïn gegen Phenylhydrazin.

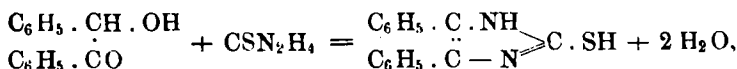
5 g Butyroïn wurden mit 5 g salzsaurem Phenylhydrazin (1:2 Mol.), 7.5 g Natriumacetat und 50 g 50-procentigen Alkohols 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein Oel ab, das bald krystallinisch erstarrte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden lange, biegsame Nadelchen vom Schmp. 138° erhalten; ihrer Zusammensetzung nach sind sie das dem Dibutyryl, $C_3H_7 \cdot CO \cdot CO \cdot C_3H_7$, entsprechende Osazon, $C_3H_7 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_3H_7$, dessen Bildung von vornherein zu vermuthen war.

- I. 0.1803 g Sbst.: 0.4898 g Kohlensäure, 0.1328 g Wasser.
II. 0.1147 g » 0.3125 g » 0.0923 g »
III. 0.4180 g » 61.6 ccm Stickstoff (18°, 759 mm).
IV. 0.2190 g » 33.2 ccm » » »
 $C_{20}H_{36}N_4$. Ber. C 74.45, H 8.13, N 17.42.
I. und III. Gef. » 74.09, » 8.24, » 16.92.
II. » IV. » 74.30, » 9.00, » 17.40.

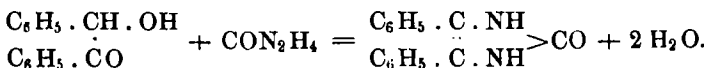
Wenn das bisher Mitgetheilte im Wesentlichen nur eine Bestätigung und Erweiterung der Angaben von Klinger und Schmitz bildet, so haben wir im Folgenden versucht, neue Beweise für die Benzoïnatur des Butyroïns beizubringen. Wir fassen dabei auf Versuchen von Anschütz und Geldermann und Schwickerath¹⁾, wonach sich

¹⁾ Ann. d. Chem. 284, 8.

Benzoïn mit Thioharnstoff unter Austritt von Wasser zu $\alpha\beta$ -Diphenylglyoxalin- μ -sulphydrat vereinigt:

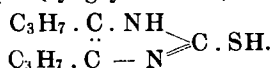


mit Harnstoff dagegen zu Diphenylacetylenmonoureïd:



Die von uns mit Butyroïn angestellten Versuche führten in der That zu den entsprechenden Verbindungen.

$\alpha\beta$ -Di-*n*-propylglyoxalin- μ -sulphydrat,



5 g Butyroïn wurden mit 2.64 g Thioharnstoff (1 Mol.) und 5 ccm absolutem Alkohol 4—5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt. An Stelle von Thioharnstoff kann auch Rhodanammonium verwendet werden. Nach dem Erkalten befand sich in der Röhre ein Krystallbrei; Druck war nicht vorhanden. Die Krystalle wurden zuerst mit Aether gewaschen und dann entweder sofort aus Alkohol umkrystallisirt oder vorher in Kalilauge gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Mineralsäure wieder abgeschieden. Aus verdünntem Alkohol erhält man lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln, die sich bei 230° dunkel färben, aber bei 290° noch nicht geschmolzen sind. Wie schon erwähnt, besitzt der Körper Eigenschaften einer Säure; sein Kaliumsalz wird iudessen schon durch heisses Wasser wieder zerlegt.

- I. 0.2108 g Sbst.: 0.4575 g Kohlensäure, 0.1716 g Wasser.
 II. 0.2230 g » 0.4820 g » 0.1812 g »
 III. 0.3036 g » 0.3911 g Baryumsulfat (Carius).
 IV. 0.3684 g » 45.6 ccm Stickstoff (764 mm, 7°).
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Ber. C 58.61, H 8.75, S 17.39, N 15.24.
 I. und III. Gef. » 59.19, » 9.11, » 17.96, » —
 II. » IV. » 58.94, » 9.09, » — » 15.02.

Di-*n*-propylacetylenmonoureïd, $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array} \rangle \text{CO}.$

Wenn 5 g Butyroïn und 2 g Harnstoff mit 4 ccm absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden auf 150° erhitzt worden waren, so befand sich in der Röhre eine dicke, gelbbraune Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse erstarrte. Druck im Rohr nicht vorhanden. Das auf porösem Porzellan getrocknete Rohproduct wog 1.2 g. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden feine, seideglänzende Nadelchen erhalten, die bei

216° unter Zersetzung schmolzen. Leider verloren wir beim Umkrystallisiren so viel Substanz, dass wir auf eine Stickstoffbestimmung verzichten mussten.

0.2082 g Sbst.: 0.4887 g Kohlensäure, 0.1842 g Wasser.

$C_9H_{16}N_2O$. Ber. C 64.21, H 9.59.

Gef. » 64.02, » 9.90.

Einwirkung von Natrium auf Isobutyrylchlorid.

Isobutyroïn, $(CH_3)_2CH.CO.CH(OH).CH(CH_3)_2$.

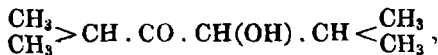
Der Vollständigkeit halber haben wir auch das Verhalten von Isobutyrylchlorid gegen Natrium unter den geschilderten Bedingungen untersucht. Die Einwirkung verlief so wie beim Butyrylchlorid; auch die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes war die nämliche. Wir haben das Di-isopropylacetylenglykoldiisobutyrat (45 g) sogleich mit wässrigem Kali verseift und derart, neben Isobuttersäure (18 g, Sdp. 152—154°), ein stark campherartig riechendes, fast farbloses Oel erhalten, das bei 152—154° übergang. Zur weiteren Reinigung wurde es unter vermindertem Druck rectificirt; es ging bei 14 mm zwischen 75 und 77° über.

0.3262 g Sbst.: 0.7951 g Kohlensäure und 0.3238 g Wasser.

$C_8H_{16}O_2$. Ber. C 66.61, H 11.19.

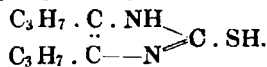
Gef. » 66.47, » 11.11.

Ebenso wie die Analyse sprechen die Condensationen mit Thioharnstoff und Harnstoff dafür, dass hier Isobutyroïn,



vorliegt.

$\alpha\beta$ -Di-isopropyl-glyoxalin- μ -sulphydrat,



2.5 g Isobutyroïn, 1.32 g Thioharnstoff und 2 ccm absol. Alkohol wurden im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Auswaschen mit Aether, hinterblieben 1.7 g Rohproduct. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde die darin schwer lösliche Verbindung in weissen, harten Nadelchen erhalten, die bei 290° noch nicht schmolzen. Sie löst sich in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren wieder abgeschieden.

0.2443 g Sbst. lieferten nach Carius 0.3122 g $BaSO_4 = 17.55$ pCt. Ba
Ber. für $C_9H_{16}N_2S$: 17.39 » »

Di-isopropylacetylenmonoureïd, $\begin{array}{c} C_3H_7.C.NH \\ C_3H_7.C.NH \end{array} > CO$.

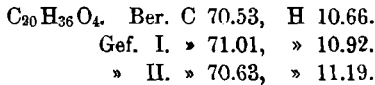
In gleicher Weise wie die normale Verbindung erhalten. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, harten Nadelchen, die bei 295° noch nicht schmelzen.

- I. 0.2256 g Sbst.: 0.5315 g Kohlensäure und 0.1998 g Wasser.
 II. 0.3206 g Sbst.: 46.6 ccm Stickstoff (758 mm, 21°).
 $C_9H_{16}N_2O$. Ber. C 64.20, H 9.59, N 16.69.
 Gef. » 64.25, » 9.91, » 16.42.

Di-isobutyl-acetylglykol-di-isovaleriat,
 $C_4H_9 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_4H_9$
 $C_4H_9 \cdot \ddot{C} \cdot O \cdot CO \cdot C_4H_9$

Die Darstellung dieser Verbindung, des »Divaleryls« von Brühl, verläuft wie die des sogenannten »Dibutyryls«. In Uebereinstimmung mit Klinger und Schmitz erhielten wir es als eine bei 13 mm Druck zwischen 145—155° übergehende, fast farblose Flüssigkeit, die sich überdies auch bei diesem Druck während der Destillation verändert.

- I. 0.1202 g Sbst. (Sdp. 138—165°, 13 mm Druck): 0.3130 g Kohlensäure und 0.1173 g Wasser.
 II. 0.2184 g Sbst. (Sdp. 145—155°, 13 mm Druck): 0.5656 g Kohlensäure und 0.2184 g Wasser.

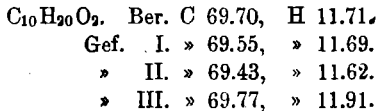


Durch Verseifung dieser offenbar noch nicht ganz einheitlichen Substanz mit Alkali oder verdünnter Schwefelsäure wurde, neben Isovaleriansäure (Sdp. 172—174°; als Silbersalz analysirt),

Isovaleroïn, $C_4H_9 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_4H_9$,

als fast farbloses Oel erhalten. Einen scharfen Siedepunkt haben wir auch bei ihm nicht gefunden; die beiden Haupttheile, die unter 13 mm Druck zwischen 80 und 95° und zwischen 95 und 105° übergingen, waren gleich zusammengesetzt.

- I. 0.1676 g Sbst. (Sdp. 80—95°): 0.4274 g Kohlensäure, 0.1751 g Wasser.
 II. 0.2334 g » (» 80—95°): 0.5942 g » 0.2424 g »
 III. 0.1392 g » (» 95—105°): 0.3561 g » 0.1481 g »



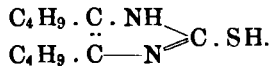
Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben wir mit nicht destillirtem Isovaleroïn ausgeführt.

Di-isovalerylosazon,
 $C_4H_9 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$
 $C_4H_9 \cdot \ddot{C} : N \cdot NH \cdot C_6H_5$

Aehnlich wie die Butyrylverbindung dargestellt; krystallisirt aus Alkohol in feinen, leichten Nadeln, die etwas gelblich gefärbt sind und am Lichte nachdunkeln. Sie schmelzen bei 163°.

- I. 0.1346 g Sbst.: 0.3726 g Kohlensäure, 0.1110 g Wasser.
 II. 0.1897 g » 0.5259 g » 0.1538 g »
 III. 0.1408 g » 20.2 ccm Stickstoff (18°, 756 mm).
 $C_{22}H_{30}N_4$. Ber. C 73.34, H 8.63, N 16.03.
 Gef. I. u. III. » 75.49, » 9.23, » 16.44.
 » II. » 75.60, » 9.07.

$\alpha\beta$ -Di-isobutyl-glyoxalin- μ -sulphydrat,



Gleichfalls wie die entsprechende Propylverbindung dargestellt. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, blendend weissen, harten Nadeln, die bei 230° sich bräunen, bei 290° noch nicht geschmolzen sind. In Alkalilauge löslich.

- I. 0.1728 g Sbst.: 0.3984 g Kohlensäure, 0.1561 g Wasser.
 II. 0.1159 g » 0.2647 g » 0.1036 g »
 III. 0.3006 g » 0.3474 g Baryumsulfat.
 IV. 0.2944 g » 0.3288 g »
 V. 0.3354 g » 39.2 ccm Stickstoff (17°, 759 mm).
 $C_{11}H_{20}N_2S$. Ber. C 62.18, H 9.49, S 15.10, N 13.23.
 Gef. I., III., V. » 62.88, » 10.11, » 15.87, » 13.48.
 » II., IV. » 62.29, » 9.96, » 15.34.

Di-isobutylacetylenmonoureid, $\begin{array}{c} C_4H_9 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot NH \\ C_4H_9 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot NH \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CO.$

Isovaleroïn wurde mit Harnstoff und Alkohol in den bei der Propylverbindung angegebenen Verhältnissen einige Stunden auf 150° erhitzt. Hierdurch entstand eine dicke, bräunliche Flüssigkeit, aus der sich beim Eingiessen in Wasser ein Oel abschied, welches bald krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und aus verdünntem Alkohol wurden feine, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 182—183° erhalten. Die Verbindung, die in guter Ausbeute entsteht, ist in Wasser schwer löslich. Die Krystalle verloren beim Liegen ihren Glanz, doch änderte sich ihr Gewicht bei 100° nicht.

- I. 0.2635 g Sbst.: 0.6515 g Kohlenstoff, 0.2465 g Wasser.
 II. 0.1892 g » 24.4 ccm Stickstoff (22°, 758 mm).
 $C_{11}H_{20}N_2O$. Ber. C 67.26, H 10.27, N 14.31.
 Gef. » 67.43, » 10.46, » 14.50.

Isovaleroïnoxim, $\begin{array}{c} C_4H_9 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} : N \cdot OH \\ C_4H_9 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot H \cdot OH \end{array}$

5 g Isovaleroïn wurden mit einer wässrigen Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.25 g Natriumcarbonat und soviel Alkohol versetzt, dass eine klare Lösung entstand, aus der nach Verlauf von 8 Tagen der Alkohol auf dem Wasserbad abdestillirt

wurde. Hierbei schied sich ein Oel ab, das nach einiger Zeit theilweise krystallinisch erstarrte. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Oxim in glänzenden Blättchen vom Schmp. 128°; es löste sich sowohl in Natronlauge wie in Salzsäure.

I. 0.1822 g Sbst.: 0.4284 g Kohlensäure, 0.1883 g Wasser.

II. 0.1966 g » 13.3 ccm Stickstoff (24°, 758 mm).

$C_{10}H_{21}NO_2$. Ber. C 64.10, H 11.31, N 7.5.

Gef. » 64.12, » 11.56, » 7.51.

Di-isobutylglykolsäure, $\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix} > C(OH).COOH$.

Schliesslich haben wir das Isovaleroïn durch Erhitzen mit wässrigem Alkali unter Durchleiten von Luft in Di-isobutylglykolsäure übergeführt. Schon Klinger und Schmitz haben diese Säure dargestellt, jedoch nicht analysirt. Die Oxydation und Umlagerung erfolgt wie bei dem Butyroïn, nur erhält man hier die Säure nach dem Ansäuern der alkalischen Lösungen entweder sofort oder doch nach kurzer Zeit in krystallisiertem Zustande. Die Mutterlauge geben an Aether noch geringe Mengen davon ab. Die rohe Säure riecht stark nach Valeriansäure, die sich nebenher bildet; sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, biegsamen, fettglänzenden Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 119.5—120° schmelzen. Auch diese Säure sublimirt leicht; ihr Baryum- und Silber-Salz sind in Wasser leicht löslich. Leider waren die Ausbeuten, wie die an Dipropylglykolsäure, wenig befriedigend.

I. 0.1614 g Sbst.: 0.3736 g Kohlensäure, 0.1545 g Wasser.

II. 0.1117 g » 0.2587 g » 0.1062 g »

III. 0.0882 g » 0.2059 g » 0.0867 g »

$C_{10}H_{20}O_3$. Ber. C 63.77, H 10.71.

Gef. I. » 63.13, » 10.71.

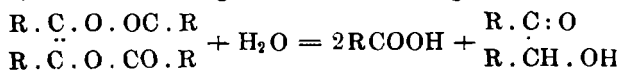
• II. » 63.16, » 10.64.

» III. » 63.67, » 11.0.

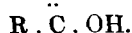
An vier Beispielen haben wir nun nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Natrium auf ätherische Säurechloride Verbindungen der Form



entstehen, deren Verseifung nach der Gleichung:



zu benzoinartigen Körpern, α -Ketolen, führt, offenbar unter vorübergehender Bildung von ungesättigten Glykolen der Formel



Nach unseren Erfahrungen wirkt das Natrium nicht unmittelbar auf die Säurechloride ein, sondern vielmehr der nascente Wasserstoff, der sich aus ihm und dem nur schwierig auszuschliessenden Wasser bildet. Eine geringe Menge von Wasser kann hierbei eine grosse Wirkung ausüben, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Die Annahme, dass sich durch Reduction des Chlorids zuerst Aldehyd und aus diesem und unzersetzt Chlorid die Verbindung $R.CClH.O.OCl.R$ bilde und davon dann 2 Mol. unter Salzsäureabspaltung zu den Acetylglykolestern zusammentreten, erscheint nach dem, was Claisen¹⁾ über die Verbindung $C_6H_5.CHBr.O.OCl.C_6H_5$ berichtet, wenig wahrscheinlich.

Königsberg i. Pr., April 1898.

207. Franz Sachs: Ueber die Bromirung alkylirter Phtalimide und einige Derivate des Methylphtalimids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Ueber die Einwirkung von Halogen auf alkylirte Phtalimide liegt bisher nur eine kurze Notiz vor. A. Michael hatte nach einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 10, 1645) durch Erhitzen von Aethylphtalimid mit überschüssigem Brom im Rohr auf 190° einen bei 186—189° schmelzenden Körper erhalten, von dem er angiebt, dass er drei Atome Brom enthalte; gleichzeitig solle ein Dibromid entstehen, das sich von dem Tribromid schwer trennen lasse. Weitere Angaben werden nicht gemacht, und auch später ist Niemand mehr auf diesen Gegenstand zurückgekommen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel unternahm ich eine weitere Bearbeitung dieses Themas und fand zunächst, dass man den von A. Michael beschriebenen Körper auch ohne Anwendung von Druck erhalten kann und zwar in besserer Ausbeute, wenn man dafür sorgt, dass der bei der Reaction entstehende und leicht Harzbildung veranlassende Bromwasserstoff möglichst schnell entfernt wird, was sich nach der unten beschriebenen Methode erreichen lässt. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung stieg nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Chloroform auf 190—191°, und gab erst dieses

¹⁾ Diese Berichte 14, 2474.