

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 unzersetztem 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.

Product stimmende Analysenzahlen. Lässt man nicht überschüssiges Brom, sondern nur ein Molekül auf ein Molekül Imid wirken, so wird etwa ein Drittel des angewendeten Aethylphtalimids in das Tribromid verwandelt, während der Rest unverändert bleibt. Es liegt also anscheinend eine besondere Neigung zur Bildung gerade dieser Verbindung vor.

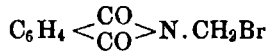
Um die Stellung der eingetretenen Bromatome zu ermitteln, stellte ich folgende Versuche an. Der Körper wurde durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure gespalten: dabei resultirte Phtalsäure; somit ist nachgewiesen, dass alles Brom nicht in den Benzolkern, sondern in die Aethylgruppe eingetreten ist; ferner trat Ammoniak als Spaltungsproduct auf. Das tribromirte Aethyl muss einer der folgenden drei Formeln entsprechen: 1. $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_3$, 2. $\text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$ und 3. $\text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$. Aus 1. und 3. dürfte unter den gegebenen Bedingungen Glykolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, resp. Bromessigsäure, aus 2. Glyoxal, $\text{CHO} \cdot \text{CHO}$, entstehen. Dieses musste leicht nachzuweisen sein. Nachdem die Bromwasserstoffsäure aus dem Reactionsproduct im Vacuum abdestillirt war, gab der Rückstand, ein Syrup, zwar mit Phenylhydrazin einen geringen Niederschlag, der jedoch nicht mit dem Glyoxalbisphenylhydrazon identisch war; auch im Destillat liess sich ein aldehydartiger Körper, aber nur in ebenso geringen Mengen, wie im Rückstand nachweisen.

Ein Parallelversuch mit einer Lösung von wenig Glyoxal in viel Bromwasserstoffsäure ergab, dass sich der Dialdehyd mit der Säure allerdings langsam verflüchtigt — mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig — denn er konnte sowohl im Destillat, wie im Rückstand durch Phenylhydrazinacetat nachgewiesen werden.

Demnach scheint Formel 2 ausgeschlossen zu sein, oder eine derartige Verbindung ist nur spurenweise als Beimischung vorhanden, worauf die Aldehydreactionen — Silber wurde in ammoniakalischer Lösung reducirt — zurückzuführen wären. Jedenfalls ist das Hauptproduct nicht $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_2 \text{N} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$, da sonst unter den Spaltungsproducten sicher Glyoxal hätte nachgewiesen werden müssen. Eine Aufspaltung mit Kali sollte aus 1. und 3. Glykolsäure, aus 2. Glyoxal ergeben, da aber letzteres unter dem Einfluss von Alkalien ebenfalls in Glykolsäure übergeht, so war von einer solchen Spaltung kein Aufschluss zu erwarten. Die Wahl zwischen 1. und 3. bleibt also unentschieden. Aus Phtalimidkalium und Acetyltetrabromid (symm.) konnte leider auch kein neuer Körper, welcher der Formel 2 hätte entsprechen müssen, erhalten werden.

Es war nun von Interesse zu sehen, wie sich das Methylphtalimid unter den gleichen Umständen verhalten würde, ob es z. B. möglich wäre, mehr als ein Brom in das Methyl einzufügen. Der Versuch zeigte, dass bis 190° selbst bei grossem Brom-Ueberschuss

nur das Monobrommethylphthalimid entsteht, bei höherer Temperatur kann Substitution im Benzolkern eintreten. Der neue Körper

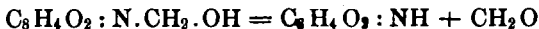


hat sehr interessante Eigenschaften. Er enthält das Brom nur sehr locker gebunden. Schon unter dem Einflusse zerstreuten Tageslichtes spaltete das in einer Stöpselflasche aufbewahrte Präparat nach einem halben Jahr deutlich Brom ab. Es gelang jedoch nicht, Jod oder Cyan durch Behandlung mit Jod-, resp. Cyan-Kalium in alkoholischer Lösung für Brom einzuführen. Vielmehr trat der als Lösungsmittel benutzte Methyl- resp. Aethyl-Alkohol in Reaction und lieferte Methoxymethyl- oder Aethoxymethyl-Phthalimid. Letzteres wird ferner erhalten, wenn eine alkoholische Lösung des Bromides bei Gegenwart von etwas Bromwasserstoff erhitzt wird.

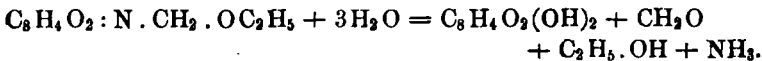
In kaltem Wasser ist das Bromid unlöslich, liefert aber beim Sieden eine Lösung, aus der sich beim Erkalten nicht unveränderte Substanz, sondern Oxymethylphthalimid,



abscheidet. Dieses konnte nur in vacuo, nicht bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht werden, weil es beim Erhitzen nach der Gleichung



in Phthalimid und Formaldehyd zerfällt. Versuche, aus dem Aethoxymethylphthalimid durch Säurespaltung die Verbindung $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ zu erhalten, schlugen fehl, weil folgende, der vorigen analoge Zersetzung eintritt:

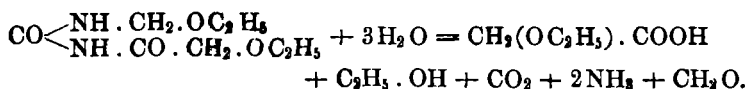


Solche Abspaltungen von Formaldehyd sind bisher sehr selten beobachtet worden; mir sind aus der Literatur nur zwei Beispiele dafür bekannt geworden, die beide von A. W. v. Hofmann herrühren. In dem ersten¹⁾, dem Oxymethylphthalimid entsprechenden Beispiel, handelt es sich um die Trichlortrimethylcyanursäure, $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Cl})_3$; wird diese mit Wasser im Rohr auf 100° erhitzt, so bildet sich intermediär die Verbindung $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3$, die unter dem Einflusse der gleichzeitig freigewordenen Salzsäure in Formaldehyd und Cyanursäure zerfällt. Die Reaction im zweiten Beispiel²⁾ ist dem Zerfall des Aethoxymethylphthalimids gleich: Bei der Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf Aethoacetamid,

¹⁾ Diese Berichte 19, 2089.

²⁾ Diese Berichte 18, 2736.

$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, erhielt A. W. von Hofmann ein Harnstoffderivat, das mit Säuren oder Alkalien folgende Spaltung erlitt:



Während das Phtalimid bekanntlich entschieden saure Eigenschaften hat, ist die Natur seiner Oxymethylverbindung eher basisch. Es lieferte mit Jodwasserstoff eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, HJ statt des erwarteten Jodides, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{J}$.

Versuche, das Methyl- und Aethyl-Phtalimid zu chloriren, ergaben keine einheitlichen Producte; nur soviel liess sich feststellen, dass das Chlor unter gleichen Bedingungen im Stande ist, mehr Wasserstoffatome zu substituiren, als es das Brom vermag. Auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Oxymethylphtalimid konnte das Chlormethylderivat noch nicht in reinem Zustande erhalten werden; der noch 1 pCt. zu wenig Chlor enthaltende Körper entsteht bei längerem Kochen der Oxyverbindung mit Phosphoroxychlorid, bei nur kurzer Reactionsdauer findet lediglich Wasserabspaltung unter Bildung des Diphtalimidodimethyläthers, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{CH}_2]_2\text{O}$, statt.

Experimenteller Theil.

Darstellung der Alkylphtalimide.

Die Alkylphtalimide wurden, wie es A. Michael¹⁾ für das Aethylphtalimid angiebt, dargestellt, nämlich durch Destillation der sauren phtalsäuren Aminalsalze. Diese Methode giebt ein besseres Resultat und führt schneller zum Ziel, als die Herstellung aus Phtalimidkalium und Alkyljodid und ist auch wegen der sehr guten Ausbeuten wohl nicht theurer. So wurde zum Beispiel Methylphtalimid auf folgende Weise dargestellt. 130 g Phtalsäureanhydrid werden in 1050 g Wasser gelöst, mit 90 ccm einer 33-procentigen Methylaminlösung versetzt, das Ganze zur Trockne verdampft und destillirt. Das Product siedet bei 274—275° (uncorr.) und erstarrt bald zu einer bei 130—131° schmelzenden weissen Krystallmasse. Ausbeute über 120 g. Auf die gleiche Weise wurden folgende, schon bekannte Phtalimide dargestellt, von denen als neu nur die Siedepunkte (Faden ganz im Dampf) mitgetheilt sein mögen:

Methylphtalimid	285.7°	(761 mm Druck)
Aethylphtalimid	285.0°	(758 » »)
Propylphtalimid	296.9°	(758 » »)
Isopropylphtalimid	286.0°	(761 » »)
Butylphtalimid	311.8°	(758 » »)

¹⁾ Diese Berichte 10, 1645.

Bromirung des Methylphtalimids.

Zur Bromirung diene der folgende Apparat. Ein Rundkolben von etwa 50 ccm Inhalt wurde am Hals mit einem seitlich angesetzten 0.5 Meter langen und an seinem oberen Ende schräg nach unten gebogenen Steigerrohr versehen. Durch den Hals führt man ein nur wenig engeres Rohr bis fast auf den Boden des Gefässes und setzt es mittels eines Gummiringes ein. In dieses Rohr ist ebenfalls mit Gummi ein zu einer feinen Spitze angezogener Tropftrichter eingepasst. In den Kolben bringt man 24 g Methylphtalimid und erwärmt auf 160—170°, am besten in einem Glycerinbade, weil dieses seine Durchsichtigkeit länger bewahrt, als Oel oder Schwefelsäure. Aus dem Tropftrichter lässt man 30—35 g Brom langsam zutropfen, sodass möglichst alles Brom absorbiert wird; dabei hat man besonders zu Anfang durch Regulirung des Zuflusses dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit nicht im inneren Rohr aufsteige und die Mündung des Tropftrichters verstopfe; um dies zu verhindern, muss man eventuell manchmal den Tropftrichter herausziehen. Nach etwa 5—8 Stunden ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass das Steigerrohr mit Bromdämpfen erfüllt ist. Man leitet nun eine halbe Stunde lang trockne Kohlensäure durch den Apparat, um Bromwasserstoff und überschüssiges Brom zu entfernen, und giesst die hellbraune Flüssigkeit in eine Schale, in der sie sofort krystallinisch erstarrt. Beim Pulvern wird der Körper fast weiss. Die Rohausbeute beträgt 36 g, d. i. die theoretische Menge.

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich. Zum Umkrystallisiren eignen sich besonders Eisessig und Essigester, nur Alkohol darf man zur Reinigung des Rohproductes nicht nehmen, da sonst wahrscheinlich durch noch vorhandenen freien Bromwasserstoff Zersetzung eintritt. Noch einmal aus Chloroform oder Benzol umkrystallisirt, bildet die Substanz flache radialfaserige Kugeln oder zugespitzte rhombische Prismen, die bei 149—150° schmelzen. Der Körper greift bereits im trocknen Zustande die Schleimhäute stark an, reizt zu Thränen und ruft auch schon an anderen empfindlichen Hautstellen, wie den äusseren Augenlidern, heftiges, langanhaltendes Brennen hervor. Er hat die Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle N \cdot CH_2Br$. Die Stellung des Broms ergibt sich aus der Beobachtung, dass er durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure nachweislich Phtalsäure und Ammoniak liefert, wobei ausserdem Formaldehyd auftreten dürfte:



0.2527 g Sbst.: 0.4173 g Kohlensäure, 0.0600 g Wasser.

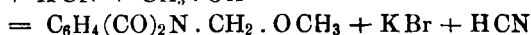
0.2217 g Sbst.: 0.1738 g AgBr.

$C_9H_6O_2NBr$. Ber. C 45.00, H 2.50, Br 33.33.

Gef. » 45.05, » 2.66, » 33.43.

Methoxymethylphthalimid, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OCH_3$.

Aus dem Bromid sollte durch Umsetzung mit Cyankalium das Cyanid des Phthalylglykocolls hergestellt werden. Zu diesem Zwecke wurden 4.8 g Brommethylphthalimid in 120 ccm absolutem Methylalkohol mit 1.5 g feingepulvertem Cyankalium eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, darauf der Alkohol im Vacuum bei 30° abdestillirt und dabei von Zeit zu Zeit das sich ausscheidende, starkes Stossen verursachende Bromkalium abfiltrirt. Es blieb schliesslich eine weisse Masse zurück, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. $120-121^\circ$ anschoss. In der Wärme werden sie von allen üblichen Lösungsmitteln leicht gelöst. Der Analyse zu Folge ist nach der Gleichung:



= $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OCH_3 + KBr + HCN$
Methoxymethylphthalimid entstanden.

0.1454 g Sbst.: 0.3279 g Kohlensäure, 0.0722 g Wasser.

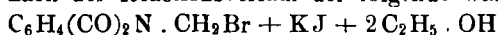
0.1494 g Sbst.: 10.2 ccm N (22.5° , 761 mm).

$C_{10}H_9O_3N$. Ber. C 61.40, H 5.24, N 7.33.

Gef. » 61.51, » 5.51, » 7.75.

Aethoxymethylphthalimid, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OC_2H_5$.

2.4 g Brommethylphthalimid wurden in absolutem Aethylalkohol gelöst und mit 1.6 g Jodkalium versetzt, in der Absicht, Jodmethylphthalimid zu erhalten. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und der Entfernung des Bromkaliums hinterblieb jedoch ein halogenfreier Körper, während sich im Destillat Jodäthyl nachweisen liess. Die Analyse ergab, dass Aethoxymethylphthalimid entstanden und demnach der Reactionsverlauf der folgende war:



Dieselbe Verbindung resultirte, als in der Absicht, ein Methylendiaminderivat zu gewinnen, 2.4 g Bromid mit 1.15 g Urethannatrium in alkoholisch-ätherischer Lösung erwärmt wurden. Endlich wurde der gleiche Körper bei der vorhin erwähnten Umkrystallisation des Rohproductes der Einwirkung von Brom auf Methylphthalimid erhalten. Das aus Alkohol, dann aus Ligroin oder Benzol umkrystallisirte Product stellt schöne, weisse, bei 83° schmelzende, zuweilen 6—8 cm lange Nadeln dar; es ist in der Wärme in den meisten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, destillirt unzersetzt bei 325° (corr.). Das erstarrte Destillat schmilzt wieder bei 86° und gab dann folgende Analysenzahlen:

0.2838 g Sbst.: 0.6680 g Kohlensäure, 0.1388 g Wasser.

0.2448 g Sbst.: 14.6 ccm N bei 20° und 758 mm.

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. C 64.39, H 5.37, N 6.83.

Gef. » 64.19, » 5.43, » 6.81.

Oxymethylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OH$.

Bei einem Versuche, Brommethylphtalimid aus Wasser umzukrystallisiren, zeigte sich, dass es zwar in siedendem Wasser löslich ist, auch beim Erkalten eine Krystallisation erfolgt, der abgeschiedene Körper aber halogenfrei ist. Es wurden 5 g Brommethylphtalimid mit der 10—15-fachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt und die nach einer Viertelstunde entstandene Lösung rasch abgekühlt, wobei sich reichlich Krystalle abschieden, während das Filtrat freie Bromwasserstoffsäure enthielt. Die Analyse der Krystalle bereitete zunächst Schwierigkeiten: so konnte durch Trocknen bei 110° keine Gewichtsconstanz erreicht werden, weil, wie eine im Toluolbad erhitze Probe zeigte, der Körper bereits bei dieser Temperatur ein Sublimat von Phtalimid liefert, indem gleichzeitig Geruch nach Formaldehyd auftritt, der sich dann auch leicht durch Reduction von Silbernitrat nachweisen liess. Hieraus erklärt sich der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt der bei dieser Temperatur getrockneten Substanz. Andererseits sinkt der Kohlenstoffgehalt (siehe Analysen I—III) der Substanz, je öfter man sie aus Wasser umkrystallisirt. Dies Deficit an Kohlenstoff ist vielleicht durch partielle Hydratisirung zu erklären. Richtige Zahlen (IV) wurden erst erhalten, als man die Substanz aus Toluol umkrystallisirte; der Schmelzpunkt liegt dann bei $141—142^{\circ}$, während die Krystallisationen aus Wasser bei 129° (Analyse I und II) resp. 110° (Analyse III) schmolzen. Das reine Product löst sich leicht in der Wärme, sehr schwer in der Kälte in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol, Toluol (kalt ca. 1:1000). Sehr schwer auch in der Wärme, fast unlöslich in der Kälte ist es in Ligroin (heiss ca. 1:2000), Aether und Chlorkohlenstoff. Im Capillarrohr erhitzt, zerfällt es bei 184° unter Gas- (Formaldehyd-) Entwicklung. Auch bei längerem Kochen der wässrigen Lösung tritt Formaldehydgeruch auf. Der Geschmack ist schwach bitter.

Ber. für $C_9H_7O_3N$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 61.02	60.24	60.26	58.80	60.80
H 3.96	4.37	4.46	4.23	4.26
N 7.91				8.20

Jodhydrat des Oxymethylphtalimids.

Während das Oxymethylphtalimid in der Kälte von concentrirter Salzsäure garnicht, in der Wärme nicht ohne Zersetzung aufgenommen wird, entsteht, wenn man die Verbindung unter starkem Schütteln in kalte rauchende Jodwasserstoffsäure allmählich einträgt, eine klare Lösung. Die Flüssigkeit gesteht dann plötzlich zu einer harten Masse, die man auf Thon presst, 24 Stunden im Exsiccator über Kali stehen lässt, und aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisirt. Es bilden sich bei schnellem Abkühlen breite Na-

deln, beim langsamen Verdunsten der Lösung sehr gut ausgebildete, $\frac{1}{2}$ cm grosse, dicke, monokline Prismen mit Pyramide. Der Schmelzpunkt liegt nach wiederholter Reinigung bei 148—150°. Der neue Körper ist das Jodhydrat der ursprünglichen Verbindung, d. i. $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.OH, HJ$; es ist in Wasser auch in der Wärme unlöslich, von warmem Alkohol wird es leicht aufgenommen, giebt daraus aber bei Gegenwart von freier Jodwasserstoffsäure wieder die Aethoxyverbindung. In heissem Benzol, Toluol u. s. w. löst es sich leicht. Für sich trocken erhitzt, giebt es Jod ab und färbt sich auch bei längerem Liegen an der Luft bräunlich.

0.2684 g Sbst.: 0.3854 g Kohlensäure, 0.0590 g Wasser.

0.1528 g Sbst.: 0.1165 g AgJ.

0.2097 g Sbst.: 0.1622 g AgJ.

Ber. $C_6H_4O_2N.CH_2J.$	Ber. $C_6H_4O_2N.CH_2.OH.HJ.$	Gefunden
C 33.09	31.19	31.11
H 2.03	2.55	2.46
J 44.25	41.60	41.30, 41.68

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Oxymethylphtalimid.

1. Diphtalimidodimethyläther, $C_6H_4(CO)_2:N.CH_2.O.CH_2.N:(CO)_2C_6H_4.$

Oxymethylphtalimid wird durch Erwärmen in der 5—10-fachen Menge Phosphoroxychlorid gelöst, die Lösung ganz kurze Zeit aufgekocht, dann rasch abgekühlt und der dabei entstandene Brei auf Thon abgesogen. Dann schabt man die weisse Masse ab und krystallisirt mehrere Mal aus Essigester um. Der Körper schießt in schneeweissen, kurzen Prismen an und schmilzt bei 207°. Er ist in heissem Alkohol schwer, in warmem Eisessig und Essigester ziemlich leicht löslich.

0.1810 g Sbst.: 0.4224 g Kohlensäure, 0.0616 g Wasser.

0.1117 g » 0.2621 g » 0.0389 g »

$C_{18}H_{12}O_5N_2.$ Ber. C 64.28, H 3.56.

Gef. » 63.65, 64.01, » 3.70, 3.90.

2. Chlorkörper.

Kocht man das Oxymethylphtalimid längere Zeit mit Phosphoroxychlorid, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang, lässt die Lösung langsam abkühlen und noch einen Tag stehen, so erhält man einen chlorhaltigen Körper. In demselben liegt vermuthlich das Chlorid $C_6H_4(CO)_2N.CH_2Cl$ vor; die Analysenzahlen des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers weichen zwar noch um etwa 1—2 pCt. von dieser Formel ab, doch liegt dies wohl daran, dass dieses Präparat constant bei 125—128° schmilzt, während bei einem späteren Versuche aus Benzol bei 132—133° schmelzende Krystalle erhalten wurden. Der Körper ist unlöslich

in Wasser, Petroläther und Ligroin, schwerlöslich in Aether, leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol.

Tribromäthylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N.C_2H_2Br_3$.

28.8 g Aethylphtalimid wurden in der oben beschriebenen Weise bei einer anfangs 150° , zum Schluss 190° betragenden Temperatur bromirt unter Anwendung von etwa 80 g Brom. Geht man von dem aus Phtalimidkalium und Aethylenbromid erhältlichen Bromäthylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2Br$, aus, so erhält man bei gleicher Behandlung denselben Körper. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig, welcher in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte weniger löst, resultirten 43.5 g eines bei $186-189^\circ$ schmelzenden Productes. Nochmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform lieferte rein weiße Krystalle vom Schmp. $190-191^\circ$, die sich in Alkohol sehr schwer, in warmem Essigester leicht lösten.

0.3026 g Stbst.: 0.3221 g Kohlensäure, 0.0424 g Wasser.

0.3021 g » 0.3244 g » 0.0435 g »

0.1511 g » 0.2070 g Bromsilber.

$C_{10}H_6O_2NBr_3$. Ber. C 29.27, H 1.47, Br 58.51.

Gef. » 29.04, 29.20, » 1.57, 1.60, » 58.20.

Zur Spaltung kocht man 15 g Tribromid mit 110 ccm Bromwasserstoffsäure ($d=1.47$), wobei in etwa 2 Stunden Lösung eintritt. Nach dem Abkühlen und darauf folgendem Eindampfen schied sich Phtalsäure, dann Bromammonium ab. Der davon abgesogene syrupförmige Rückstand ergab mit Phenylhydrazin die eingangs geschilderten Resultate.

Ein anderer, mit stärkerer Säure angestellter Versuch verlief wie folgt. Der Tribromkörper wurde mit stärkster, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 3 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. In denselben gingen Phtalsäure und geringe Mengen eines äusserst stechend riechenden, stark zu Thränen reizenden Körpers, vermuthlich Bromessigsäure, über, die sich unter den gegebenen Bedingungen nach folgender Gleichung gebildet haben könnte:

