

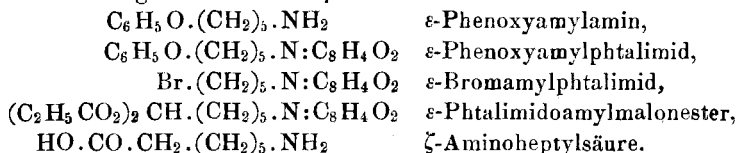
Das Chlorhydrat löst sich in heissem Wasser nicht völlig unter Abscheidung von bräunlichen Flocken auf, die aber auf Zusatz von etwas Salzsäure ebenfalls in Lösung gehen; es scheint also hydrolytische Spaltung zu erleiden. Die Lösung des Chlorhydrats giebt 1. auf vorsichtigen Zusatz von Natriumacetat eine rostfarbene, schlammige Fällung, in welcher vielleicht die freie Farbbase vorliegt; 2. mit wenig Kali zunächst eine gleiche Fällung, die durch etwas mehr Kali mit blutrother Farbe sich löst; fährt man mit dem Zusatz von Kali fort, so wird die Lösung farblos, während sich das in Kali schwerlösliche Kaliumsalz abscheidet, das im durchfallenden Licht roth ist und im reflectirten Goldglanz zeigt.

216. Albert Manasse: Synthese der ζ -Aminoheptylsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Unter Anlehnung an die von S. Gabriel und Th. A. Maass¹⁾ ausgeführte Synthese der ε -Amidocaprinsäure habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel die nachstehend beschriebene ζ -Amidosäure synthetisirt, und zwar auf einem Wege, dessen einzelne Stadien aus den folgenden Zwischenproducten ersichtlich sind:



Die Untersuchung ist bereits im Sommer 1900 abgeschlossen worden. In der Zwischenzeit hat O. Wallach²⁾ dieselbe Säure beschrieben, der sie auf ganz anderem Wege, nämlich über das Suberon, erhalten hat.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 1266 [1899]; in der daselbst gegebenen Zusammenstellung der stickstoffhaltigen heptacyclischen Verbindungen fehlt der Körper $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH.CH_2 \\ NH.CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$ (Hinsberg, Ann. d. Chem. **287**, 220), auf den mich Hr. O. Hinsberg freundlichst aufmerksam gemacht hat.

Inzwischen sind noch andere stickstoffhaltige, heptacyclische Körper bekannt geworden, so das Trimethylenäthylendiamin, $NH \left\langle \begin{array}{c} (CH_2)_2 \\ (CH_2)_3 \end{array} \right\rangle NH$ (Leop. Bleier, diese Berichte **32**, 1826 [1899] und C. C. Howard und W. Marckwald, ebenda 2040) sowie Carbodiaminobiphenyl, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH.CO.NH \\ \end{array} \right\rangle C_6H_4$ von v. Niementowski (ebenda **34**, 3330 [1901]). Gabriel.

²⁾ Ann. d. Chem. **312**, 206.

Im Nachfolgenden theile ich meine Beobachtungen kurz mit. —
Zur Darstellung von

ϵ -Phenoxyamyl-phtalimid, $C_6H_5O.(CH_2)_5.N:C_8H_4O_2$,
wurden 110 g ϵ -Phenoxyamylamin¹⁾ mit 91 g Phtalsäureanhydrid all-
mählich bis zum Aufhören der Wasserabgabe auf 200° erhitzt. Die
Schmelze erstarrt krystallinisch. Ausbeute theoretisch. Der zur Ana-
lyse umkrystallisirte Antheil bildete längliche Blättchen vom Schmp.
72—73°; sie lösen sich in Aether, Chloroform und Alkohol, schwer
in kaltem Ligoïn, fast garnicht in Wasser.

0.1996 g Sbst.: 8.3 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{19}H_{19}NO_3$. Ber. N 4.53. Gef. N 4.83.

Zur Ueberführung in

ϵ -Bromamyl-phtalimid, $Br.(CH_2)_5.N:C_8H_4O_2$,
schüttelt man 20 g der vorigen Verbindung mit 50 ccm bei 0°
gesättigter Bromwasserstoffsäure 2 Stunden auf der Maschine bei
100°. Das Reactionsproduct — zwei rothe Schichten — gab, in
Wasser gegossen, ein dunkelrothes Oel, das nach dem Abblasen des
Phenols mit Wasserdampf beim Abkühlen krystallinisch erstarrte.
Die getrockneten Krystalle extrahirt man wiederholt mit kochendem
Ligoïn, aus dem der Bromkörper in schneeweissen, seideglänzenden,
flachen Nadeln vom Schmp. 61° anschießt. Ausbeute 68 pCt. der
Theorie.

0.3296 g Sbst.: 12.3 ccm N (19°, 752 mm). — 0.1980 g Sbst.: 0.1252 g Ag Br.

$C_{13}H_{14}NO_2Br$. Ber. N 4.73, Br 27.03.

Gef. » 4.55, » 26.91.

Die Substanz löst sich leicht in den üblichen Solventien, so gut
wie nicht in Wasser.

ϵ -Phtalimidamyl-malonester,
 $(C_2H_5CO_2)_2CH.(CH_2)_5.N:C_8H_4O_2$,

entsteht, wenn man zu einer Lösung von 0.58 g Natrium in 25 ccm
Alkohol zunächst 5 g Malonester, dann 7.4 g obiger Bromverbindung

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 25, 419 [1892]. Bezüglich der Ausbeuten
an dieser Base sei Folgendes bemerkt: Aus 500 g Trimethylenchlor-
bromid habe ich nach A. Günther (diese Berichte 31, 2136 [1898]) 410 g
(= 76 pCt. der Theorie) γ -Chlorpropylphenyläther, aus diesem nach
A. Granger (ebenda 28, 1199 [1895]) 380 g (= 54 pCt. der Theorie)
 γ -Phenoxypropylmalonester erhalten, welcher bei der Verseifung (nach
Gabriel, ebenda 25, 418 [1892]) 300 g (= 97 pCt.) der zugehörigen Säure
ergab. 400 g derselben lieferten 255 g (= 78 pCt. der Theorie) δ -Phenoxy-
valeriansäure, daraus wurden 146 g (= 64 pCt. der Theorie) des zugehörigen
Nitrils erhalten, welche 110 g (= 74 pCt. der Theorie) an ϵ -Phenoxyamyl-
amin ergaben.

giebt und 2 Stunden unter Rückfluss kocht. Nach dem Abblasen des Alkohols und überschüssigen Malonesters hinterblieb ein gelbliches Oel (96 pCt. der Theorie), welches erst nach Monaten zu niedrig schmelzenden Krystallen erstarrte und immer noch Spuren Halogen enthielt. Es wurde daher von der Analyse Abstand genommen. Dass aber der erwartete Ester vorliegt, zeigt das nachstehend geschilderte Verhalten bei der Spaltung.

ζ-Amino-*n*-heptylsäure, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

5 g des öligen Esters wurden bis zur Lösung (etwa 4 Stunden) mit 25 ccm Bromwasserstoffsäure ($d = 1.48$) unter Rückfluss gekocht; dann verdünnt man mit etwa 25 ccm Wasser, filtrirt von Phthalsäure ab und dampft das Filtrat im Vacuum bei $70-75^\circ$ zum Syrup ein. Er wird mit 10 ccm Eiswasser verrührt, die Lösung filtrirt und auf dem Wasserbade völlig eingedampft; der erhaltene Syrup erstarrt über Schwefelsäure zu einem sehr hygroskopischen Krystallkuchen des Bromhydrats der Säure. 6 g desselben wurden in 200 ccm heissem Wasser mit Silberoxyd vom Brom befreit, das Filtrat vom Bromsilber mit Schwefelwasserstoff entsilbert und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die hinterbliebene rohe Amidosäure reibt man mit wenig Holzgeist an und saugt den Brei auf Thon ab; das Product wird nun in wenig Holzgeist, dem man 5 pCt. Wasser zugesetzt hat, gelöst, die Lösung filtrirt und mit trockenem Aether gefällt; es scheidet sich ein schneeweisses Krystallpulver aus, das man im Vacuum trocknet (Ausbeute nur 15 pCt. der Theorie).

0.2100 g Sbst.: 17.6 ccm N (20° , 770 mm). — 0.1176 g Sbst.: 0.2467 g CO_2 , 0.1086 g H_2O . — 0.1623 g Sbst.: 0.3403 g CO_2 , 0.1504 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 57.93, H 10.34, N 9.66.
Gef. ¹⁾ » 57.56, 57.53, » 10.32, 10.32, » 9.72.

Die Säure schmilzt, wie auch O. Wallach (loc. cit.) angiebt, bei $186-187^\circ$ zu einer klaren Flüssigkeit, aus der bei weiterer Erhitzung Gasblasen aufsteigen. Sie ist äusserst leicht in Wasser oder wässrigem Alkohol, nicht in absolutem Alkohol oder Aether löslich. Ihre Lösung ist neutral, schmeckt schwach süsslich und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe, durch Mineralsäuren verschwindende Färbung.

Meine Versuche, aus der Amidosäure durch Abspaltung von einem Molekül Wasser eine achtgliedrige heterocyclische Base entstehen zu lassen, in analoger Weise, wie δ-Amidobuttersäure in Pyrrolidon, δ-Amidovaleriansäure in Piperidon und ε-Amidocaprinsäure in die Ringbase $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ²⁾ übergeht, sind fehlgeschlagen: es hätte sich

¹⁾ Nach Abzug von 0.6 pCt. Asche.

²⁾ = O. Wallach's Cyclohexanonisoxim, Ann. d. Chem. 312, 187.

das inzwischen von O. Wallach entdeckte, leicht lösliche, stark-basische und niedrig schmelzende Suberonisoxim, $\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}$ ¹⁾ bilden müssen. Statt dessen entstand, als ich nach Maassgabe des früheren Anhydrisierungsverfahrens die Amidosäure im Vacuum auf 190° erhitzte, unter Blasenwerfen eine klare Schmelze, die aber noch in der Hitze bald zu einem spröden Glase erstarrte, während ein kleiner Theil der Säure unverändert sublimirte. Der glasige, äusserst harte Rückstand schmolz nach dem Zerreiben bei $212-213^\circ$ und erwies sich als unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln; er wurde zwar von starker heisser Salzsäure aufgenommen, aber aus ihr durch Eingiessen in Wasser als farbloser, amorpher Schlamm wieder niedergeschlagen. Die Substanz liess sich nur schwer auswaschen und war alsdann nach dem Trocknen auf Thon halogenfrei.

0.2010 g Sbst.: 0.4735 g CO_2 , 0.1850 g H_2O . — 0.1472 g Sbst.: 13.9 ccm N (22° , 757.5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$. Ber. C 66.14, H 10.24, N 11.02.

Gef. » 64.26, » 10.30, » 10.55.

Diese Zahlen lassen erkennen, dass das Product jedenfalls durch Wasseraustritt aus der Amidosäure hervorgegangen ist, stimmen aber nur annähernd auf das Anhydroproduct $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$. Angesichts der Unlöslichkeit in Wasser und des hohen Schmelzpunktes dürfte ein Polymeres der Formel $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$ vorliegen.

Anhang: Einige Derivate des ϵ -Bromamyl-phtalimids.

Gleich den übrigen Bromalkylphtalimiden ist die Amylverbindung sehr reactionsfähig; im Folgenden beschreibe ich einige aus ihr erhaltene Verbindungen.

1. Mit *Piperidin* (2.1 g) setzt sich der Bromkörper (7.4 g) durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° zu einer festen Masse um; sie wurde mit Wasser ausgekocht, das Extract zum Syrup eingedampft und 2 Stunden mit 25 ccm Bromwasserstoff ($d = 1.49$) gekocht, die Lösung verdünnt, von der Phtalsäure abfiltrirt, eingedampft und mit festem Kali versetzt. Das dabei abgeschiedene Oel wurde fractionirt, wobei zunächst Piperidin, alsdann

ϵ -Piperido-amylamin, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$,

als farblose Flüssigkeit bei $238-239^\circ$ (759 mm Druck) übergang.

0.1150 g Sbst.: 0.2970 g CO_2 , 0.1340 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_2$. Ber. C 70.58, H 12.94.

Gef. » 70.45, » 13.04.

¹⁾ O. Wallach, Ann. d. Chem. 309, 19 und 312, 205.

Das Chloroplatinat, $C_{10}H_{22}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, schießt aus Alkohol in goldgelben Nadeln an, die sich bei 228° zersetzen.

0.0608 g Sbst.: 0.0204 g Pt.

$C_{10}H_{24}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.62. Gef. Pt 33.55.

2. Mit *Anilin* liefert der Bromkörper bei 150° das ϵ -Anilido-amylo-phtalimid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot (CH_2)_5 N : C_8H_4O_2$, das aus Alkohol in hellgelben, flachen Nadelchen vom Schmelzpunkt $113-114^{\circ}$ krystallisiert und sich in den üblichen Mitteln, aber nicht in Wasser und Ligroin, löst.

0.2195 g Sbst.: 17 ccm N (14° , 760 mm).

$C_{19}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 9.09. Gef. N 8.99.

Durch 3-stündiges Kochen mit Salzsäure wird die Substanz in Phtalsäure und ϵ -Anilido-amyloamin-chlorhydrat,

$C_6H_5 \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2 \cdot 2HCl$,

zerlegt, welches aus Alkohol in grünlich-weißen, spitzen Nadeln vom Schmp. 218° anschießt.

0.1736 g Sbst.: 0.1904 g AgCl.

$[C_{11}H_{20}N_2Cl_2]$. Ber. Cl 28.28. Gef. Cl 27.13.

3. Mit *Kaliumsulfhydrat* (15 ccm $2\frac{1}{2}$ -n.-alkoholischem) im Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt, giebt Bromamylphtalimid (8.9 g) eine gelbe Lösung, welche, in Wasser gegossen, ein bald erstarrendes Oel liefert; dasselbe ist ein Gemisch von Sulfid und Sulfhydrat. Zur Isolierung des Letzteren wird das Oel in Alkohol mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt, die Fällung mit Alkohol gewaschen, in Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat giebt eingedampft rohes

ϵ -Phtalimido-amylomercaptan, $HS \cdot (CH_2)_5 \cdot N : C_8H_4O_2$,

welches aus Ligroin in schneeweißen Nadelbüscheln vom Schmp. 49.5° anschießt und in den üblichen Mitteln, ausser Wasser, leicht löslich ist.

0.2031 g Sbst.: 0.4461 g CO_2 , 0.1121 g H_2O . — 0.1370 g Sbst.: 0.1295 g $BaSO_4$. — 0.1547 g Sbst.: 0.1456 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{15}O_2NS$. Ber. C 62.65, H 6.02, S 12.88.

Gef. » 62.60, » 6.18, » 13.08, 12.94.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wird das Mercaptan mit 10 Theilen Salzsäure 3 Stunden auf 200° erhitzt; das nach dem Abfiltriren und Eindampfen der Lösung verbliebene Chlorhydrat des Amidoamylmercaptans erstarrt zu einer Krystallmasse, die wegen ihrer Hygroscopicität nicht analysirt wurde.

Durch alkoholische Jodlösung geht das Mercaptoderivat über in

ϵ -Phtalimidoamyl-disulfid, $[-S \cdot (CH_2)_5 \cdot N : C_8H_4O_2]_2$,

das bei 60° schmilzt, sich nicht in kaltem Alkali, Aether und Ligroin, dagegen in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig löst.

0.1451 g Sbst.: 0.3333 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1412 g Sbst.: 0.1262 g BaSO₄.

C₂₆H₂₈N₂O₄S₂. Ber. C 62.90, H 5.65, S 12.90.
Gef. » 62.66, » 5.79, » 12.30.

Wird 1 g Phtalimidoamylmercaptan in 2 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0.1 g Natrium in 2.5 ccm Alkohol und dann mit 1.25 g Bromamylphtalimid versetzt und 1/2 Stunde gekocht, so erstarrt die Lösung beim Abkühlen mit Eis zu haarfeinen, gekrümmten Nadeln von

ε-Phtalimidoamyl-sulfid, [C₈H₄O₂:N.(CH₂)₅.]₂S.

0.1309 g Sbst.: 0.3214 g CO₂, 0.0705 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 0.0748 g BaSO₄.

C₂₆H₂₈N₂O₄S. Ber. C 67.24, H 6.03, S 6.90.
Gef. » 66.98, » 6.03, » 7.12.

Das Sulfid schmilzt bei 98°; die Ausbeute beträgt 46 pCt. der Theorie.

217. Albert Manasse: Ueber Diamidosulfonal.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einer Reihe von Jahren hat W. Michels¹⁾ versucht, vom Phtalimidoäthylmercaptol des Acetons (C₈H₄O₂:N.C₂H₄S)₂C(CH₃)₂, zu einem Diamidosulfonal zu gelangen, allein es zeigte sich, dass das Mercaptol schon bei dem Versuch, die Phtalsäurereste mit Salzsäure abzuspalten, in Aceton und Amidomercaptan zerlegt wird.

Ebenso wenig schien sich nach den Beobachtungen von S. Gabriel und Th. Posner²⁾ das Phtalimidoacetonäthylmercaptol,



zur Gewinnung eines Amidosulfonals verwerthen zu lassen, da es durch Salzsäure gleichfalls nicht nur die Phtalylgruppen verliert, sondern gleichzeitig in Aethylmercaptan und Amidoceton zerfällt.

Seit aber Th. Posner³⁾ gezeigt hat, dass man aus letztgenanntem Mercaptol zum gewünschten Amidosulfonal gelangt, wenn man das Mercaptol zunächst zum entsprechenden Disulfon oxydirt und erst dann die Phtalsäure abspaltet, war es nicht ausgeschlossen, auch das erstgenannte Mercaptol von Michels in gewünschter Weise umzusetzen.

Ich habe die nachstehenden Versuche auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3054 [1892]. ²⁾ Ebenda 27, 1041 [1894].

³⁾ Ebenda 32, 1239 [1899].