

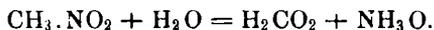
291. S. Gabriel: γ -Nitropropyl-phtalimid.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 20. April 1905.)

Gelegentlich der Versuche, γ -Brompropylphtalimid zur Gewinnung von β -Amidopropionsäure zu verwerthen, die vor kurzem¹⁾ beschrieben worden sind, wurde auch der folgende Weg beschritten, der zwar ebenfalls zum erstrebten Ziel geführt, sich aber wegen der äusserst geringen Ausbeute und der Schwierigkeit in der Ausführung als unvortheilhaft erwiesen hat.

Das Verfahren besteht darin, dass man das aus dem Broinkörper leicht erhältliche Jodpropylphtalimid durch Silbernitrit in γ -Nitropropylphtalimid überführt. Letzteres wird verseift; dabei tritt neben Phtalsäure intermediär gewiss γ -Nitropropylamin auf, und dieses wird, ähnlich wie sich Nitromethan in Ameisensäure und Hydroxylamin aufspaltet, zu β -Alanin und Hydroxylamin hydrolysiert:



5 g γ -Jodpropylphtalimid und 8 g innig mit Seesand gemischtes Silbernitrit werden mit 30 ccm absolutem Aether im Schüttelbade 2—3 Stunden lang auf 100° erhitzt; dann giesst man die Lösung von den zusammengeballten Silbersalzen ab und verdunstet sie, wobei ein bald krystallinisch erstarrendes Oel hinterbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol liefert es etwa 1.2 g lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 83—84°.

0.1631 g Subst.: 0.3381 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1725 g Subst.: 17.6 ccm N (19°, 759 mm).

C₁₁H₁₀N₂O₄. Ber. C 56.41, H 4.28, N 11.97.

Gef. » 55.52, » 4.41, » 11.77.

Das γ -Nitropropyl-phtalimid, C₈H₄O₂:N.CH₂.CH₂.CH₂.NO₂, destillirt unzersetzt im Vacuum. Zur Hydrolyse erhitzt man 1 g Substanz mit 10 ccm rauchender Salzsäure 1 Stunde lang im Rohr auf 130—140°, wobei eine klare Lösung entsteht, die beim Erkalten zu einem Brei von Phtalsäure geseht. Man filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne, nimmt mit kaltem Wasser auf, dampft wieder zur Trockne und nimmt nochmals mit wenig kaltem Wasser auf, wobei noch etwas Phtalsäure hinterbleibt. Das Filtrat wird 3 Mal mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, filtrirt und etwa 3 Mal eingedampft, wobei sich jedesmal etwas metallisches Silber abscheidet; dann entsilbert man das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft es stark ein, wonach

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 38, 633 [1905].

es im Exsiccator krystallinisch erstarrt; mit wenig 66-procentigem Alkohol angerieben, auf Thon gestrichen und dann aus ganz wenig Wasser umkrystallisirt, schmolz die Substanz bei 201—203° unter Schäumen und gab beim Verschmelzen mit der anderthalbfachen Menge Phtalsäureanhydrid bei 170° Krystalle vom Schmp. 150—151°; demnach liegt β -Alanin vor, das bei 203—206° und als Phtalylderivat bei 150—151° schmilzt.

Zum Nachweis des Hydroxylamins wurde das folgende, zur Erkennung kleiner Hydroxylaminmengen empfehlenswerthe Verfahren benutzt: man vermischt mit der fraglichen Lösung einige Stäubchen *o*- oder *m*-Nitrobenzaldehyd; fügt man nun bis zur alkalischen Reaction einige Tropfen verdünnte Natronlauge hinzu, so geht der Aldehyd beim Verreiben mit gelber Farbe als Aldoxim in Lösung; man filtrirt vom Ungelösten ab und fügt Salzsäure zum Filtrat, worauf *o*- resp. *m*-Nitrobenzaldoxim vom Schmp. 97⁰¹⁾ resp. 118⁰¹⁾ ausfällt.

Hrn. Dr. Erich Kolshorn bin ich für Unterstützung bei diesen Versuchen zu bestem Dank verpflichtet.

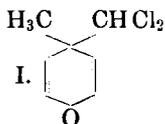
292. K. Auwers und G. Keil:

Ueber cyclische Ketone aus Chloroform und Phenolen.

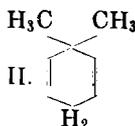
[5. Mittheilung.]

(Eingeg. am 4. April 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Schon früher²⁾ haben wir kurz erwähnt, dass wir bei Versuchen, das Keton I in den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das 1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5),



•



zu verwandeln, nicht diese Verbindung, sondern statt ihrer *o*-Xylol erhalten haben. Von den damals ausgeführten Versuchsreihen theilen

¹⁾ Nach Ciamician (diese Berichte 36, 4268 [1903]) liegen die Schmelzpunkte bei 102—103° resp. 121°.

²⁾ Diese Berichte 36, 3905 [1903].