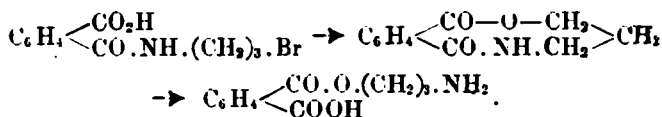


**636. Paul Mendelsohn Bartholdy: Über Derivate von Imiden zweibasischer Säuren.**

[Aus dem Berliner Chemischen Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1907.)

Vor einiger Zeit hat S. Gabriel<sup>1)</sup> gezeigt, daß bei der Überführung von  $\gamma$ -Brompropylphthalimid,  $C_6H_4O_2:N.(CH_2)_3.Br$ , in  $\gamma$ -Oxypropylphthalimid,  $C_6H_4O_2:N.(CH_2)_3.OH$ , sich folgende Zwischenstufen festhalten lassen:



Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrat Gabriel habe ich nun zunächst geprüft, ob die Umwandlung der entsprechenden  $\beta$ -Bromverbindung in das noch unbekanntes  $\beta$ -Oxypropylphthalimid in ähnlichen Phasen verläuft.

Tatsächlich ist es mir gelungen, die Zwischenprodukte zu isolieren, doch bedurfte es vieler Versuche, um das Ziel zu erreichen, da sich die Löslichkeit der  $\beta$ -Verbindungen besonders in Wasser und Alkohol gelegentlich von derjenigen der  $\gamma$ -Reihe unterscheidet. —

Im folgenden beschreibe ich zunächst die mit  $\beta$ -Brompropylphthalimid durchgeführten Versuche. Daran schließe ich die Beschreibung der Darstellung einiger Bromalkylderivate des Succinimids und Diphenylmaleinimids, bei denen ich die an den Phthalylderivaten beobachteten Umsetzungen wieder zu finden hoffte, was jedoch nicht der Fall war.

**I. Derivate des  $\beta$ -Brompropyl-phthalimids.**

$\beta$ -Brompropyl-phthalaminsäure,



1.35 g  $\beta$ -Brompropylphthalimid werden mit 5 ccm absolutem Alkohol und 3 ccm 1.72-n. alkoholischem Kali unter Eiskühlung geschüttelt, wenn die Flüssigkeit neutral geworden ist — nach ca. 1 Stunde — event. abfiltriert und das Filtrat mit dem mehrfachen Volumen Äther versetzt.

Den entstandenen voluminösen, weißen Niederschlag des Kaliumsalzes löst man in Wasser und fügt verdünnte Bromwasserstoffsäure hinzu, wobei die neue Säure (1 g) krystallinisch ausfällt. Nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 2389 [1905].

Trocknen läßt sie sich aus 6 cem Essigäther in rhombischen Platten vom Schmp. 126° gewinnen:

0.1669 g Sbst.: 0.1101 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_3NBr$ . Ber. Br 27.97. Gef. Br 28.10.

Über ihren Schmelzpunkt erhitzt, geht sie wieder in  $\beta$ -Brompropylphthalimid zurück.

Die cyclische Iminobase,  $C_6H_4 \begin{cases} \text{CO.NH.CH}_2 \\ \text{CO-O-CH.CH}_3 \end{cases}$ ,

aus ihrem bereits von Gabriel<sup>1)</sup> dargestellten Nitrosamin zu isolieren, ist mir erst nach Überwindung mannigfacher Schwierigkeiten gelungen, weil die Base sehr instabil ist.

Man löst zu diesem Zweck das aus Alkohol oder Essigäther umkrystallisierte Nitrosamin (5 g) in der fünffachen Menge verdünnter Salzsäure bei 50° und dampft im Vakuum bei derselben Temperatur vollständig ein. Es hinterbleibt ein zäher, gelblicher Rückstand. Mit wenig Aceton gelinde erwärmt, verwandelt er sich beim Erkalten in eine weiße, krystallinische Masse, das Chlorhydrat der Iminobase  $C_{11}H_{11}O_3N.HCl$ .

In wenig heißem, absolutem Alkohol gelöst, event. abfiltriert, stark abgekühlt und mit absolutem Äther bis zur beginnenden Fällung versetzt, liefert das Salz schön ausgebildete Nadeln, die man schnell absaugt und in den Exsiccator stellt, da sie äußerst hygroskopisch sind. Ausbeute 2.2 g, d. h. 42 % der Theorie. Schmp. 134—135°.

0.1762 g Sbst. (über  $SO_2$  getrocknet): 0.1074 g AgCl.

$C_{11}H_{12}O_3NCl$ . Ber. Cl 14.70. Gef. Cl 14.97.

Das Chloraurat war nicht zu erhalten.

Das Chloroplatinat,  $(C_{11}H_{11}NO_3)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , krystallisiert in goldglänzenden, langgestreckten, wasserhaltigen Rhomben und schmilzt bei 190° unter Zersetzung und Dunkelfärbung.

0.3136 g Sbst. verloren bei 100° 0.0130 g  $H_2O$  = 2 Mol.  $H_2O$  und gaben 0.0715 g Pt.

$(C_{11}H_{11}NO_3)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ . Ber. Pt 22.78,  $H_2O$  4.21.

Gef. » 22.80, » 4.15.

Das Chlorhydrat der Iminobase ist in kaltem Wasser ohne Veränderung löslich, denn es fällt aus dieser Lösung das Nitrosamin mittels Kaliumnitrit aus. Steht die wäßrige Lösung jedoch einige Zeit, so gibt sie mit Kaliumnitrit eine deutliche Stickstoffentwicklung; die Base hat sich nämlich in die salzsaure Aminobase  $CO_2H.C_6H_4.CO.O.CH(CH_3).CH_2.NH_2$ , aufgespalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2409 [1905].

Diese Hydrolyse wird vollständig, wenn man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats der Cyclobase nur ca. 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt.

Zur Darstellung der freien Iminobase  $C_{11}H_{11}NO_3$  versetzt man ihr Chlorhydrat (1.5 g) mit 7.5 ccm einer Lösung, die in 100 ccm Holzgeist 2 g Natrium enthält. Nachdem sich das Kochsalz abgeschieden hat, gibt man absoluten Äther hinzu, filtriert unter Ausschluß von Feuchtigkeit und verdunstet im Vakuumexsiccator. Die Base krystallisiert dann in Stäbchen aus. Auf Ton gestrichen und in ganz wenig lauwarmem, absolutem Alkohol gelöst, schießt sie beim Erkalten in rechteckigen Stäbchen an, die bei  $138^\circ$  schmelzen.

0.1334 g Sbst.: 0.2903 g  $CO_2$ , 0.0690 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{11}O_3N + H_2O$ . Ber. C 59.19, H 5.83.

Gef. » 59.37, » 5.77.

Die Substanz ist äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther und Essigäther.

Bei einem Versuch, den Körper aus Essigäther umzukrystallisieren, beobachtete ich, daß die Löslichkeit in dem Lösungsmittel bei weiterem Erwärmen immer geringer wurde. Die sich ausscheidende krystallinische Substanz gab keine Nitrosoverbindung mehr: Offenbar war unter Wasseraufnahme eine Aufspaltung des Ringes eingetreten. Das hierzu nötige Wasser wird wohl zum Teil von dem einen Molekül Krystallwasser der Iminobase, zum Teil von der Feuchtigkeit stammen, die der Essigäther bei längerem Kochen angenommen hat.

*$\beta$* -Aminopropyl-phthalestersäure

$CO_2H.C_6H_4.CO.O.CH(CH_3).CH_2.NH_2$ ,

entsteht bei der eben beschriebenen Aufspaltung, die natürlich durch Erwärmen der wäßrigen Lösung schneller erfolgt.

Aus heißem Wasser (6 Tln.) krystallisiert sie unter Eiskühlung in rhombischen Platten, die bei  $168^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

0.1754 g Sbst.: 0.3813 g  $CO_2$ , 0.0959 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{13}O_4N$ . Ber. C 59.19, H 5.83.

Gef. » 59.29, » 6.10.

Es ist bereits erwähnt worden, daß ihr Chlorhydrat durch Kochen der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats der Cyclobase unter Wasseraufnahme entsteht.

Das Chlorhydrat der Aminobase,  $C_{11}H_{14}NO_4Cl + 2 H_2O$ , ist in ganz wenig lauwarmem Wasser löslich und krystallisiert unter Eiskühlung in scharf zugespitzten Nadeln aus, die bei  $87^\circ$  partiell, bei  $165^\circ$  klar unter geringer Blasenentwicklung schmelzen.

0.1976 g Sbst.: 0.0943 g AgCl. — 0.1683 g Sbst.: 0.2747 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>4</sub>Cl + 2 H<sub>2</sub>O). Ber. Cl 12.01, C 44.67, H 6.09.  
Gef. » 11.79, » 44.50, » 6.12.

Das zugehörige Chloroplatinat, (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, bildet große, säulenförmige Krystalle, die aus konzentrierter Lösung anschießen und bei 204° unter starkem Aufschäumen und Dunkelfärbung schmelzen.

0.1692 g Sbst.: 0.0371 g Pt.

(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.04, Pt 21.77.  
Gef. » 3.96, » 21.93.

β-Oxypropyl-phthalimid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>N·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>3</sub>, konnte analog der isomeren γ-Verbindung<sup>1)</sup> erhalten werden. Zu diesem Zweck wird 1 g β-Brompropylphthalimid in möglichst wenig absolutem Alkohol mit der äquimolekularen Menge alkoholischen Kalis (2 ccm 1.72-n.) am Rückflußkühler gekocht. Nach ca. 1 Stunde wird vom Bromkalium abfiltriert, der Alkohol auf dem Wasserbad, dann bei ca. 150° weggedampft und der Rückstand der Destillation im Vakuum über freier Flamme unterworfen. Es geht eine braune Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit erstarrt.

Die Substanz ist leicht in Alkohol, Benzol und Essigäther, schwer in Wasser und Ligroin löslich. Sie läßt sich am besten aus viel siedendem Petroläther umkrystallisieren und bildet dann lange Prismen vom Schmp. 73°.

0.1265 g Sbst.: 0.2986 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 64.39, H 5.37.  
Gef. » 64.30, » 5.45.

## II. Über Bromalkyl-succinimide.

Ich schicke voraus, daß diese Körper von Wasser viel leichter gelöst und durch Alkali viel leichter gespalten werden als die entsprechenden Phthalimidverbindungen.

β-Bromäthyl-succinimid, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>:N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·Br.

Man löst 10 g Succinimid in 100 ccm absolutem Alkohol, fügt eine äquimolekulare Menge Natrium (2.3 g) in 70 ccm Alkohol hinzu und destilliert den Alkohol aus dem Gemisch im Vakuum ab. Hierbei verwendet man am besten einen Destillierkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen und langem, seitlichem Ansatzrohr, über das ein Kühlermantel geschoben wird. Nun wird das in dem Kolben verbliebene Succinimidnatrium mit ca. 30 ccm Äthylenbromid im Ölbad bei 150°

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 38, 633 [1905].

gekocht, wobei man den Kühler schräg aufwärts richtet. Anfangs muß durch öfteres Umschütteln des Kolbens das Succinimidnatrium von den Gefäßwänden abgelöst werden, da es sonst nicht vollständig umgesetzt wird. Ist nach 12 Stunden die Reaktion beendet, so wird das dickflüssige, überschüssiges Äthylenbromid enthaltende Produkt vom ausgeschiedenen Bromkalium abgesaugt, das Filtrat im Vakuum aus dem Wasserbade verdampft, wobei man das überschüssige Äthylenbromid wiedergewinnt, und der braune, dickflüssige, geschmolzene Rückstand aus dem Kolben ausgegossen, worauf er allmählich erstarrt. Ausbeute 12—13 g (60—70 % der Theorie). Der Körper ist selbst im Vakuum nicht unzersetzt flüchtig. Man erhält ihn aber aus heißem Ligroin in schönen, weißen Nadeln, die in kaltem Wasser leicht löslich sind, ebenso in Alkohol und Äther, während sie sich in Petroläther und Ligroin in der Kälte schwer lösen. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Schmp. 56—57°.

0.2605 g Sbst.: 0.3357 g CO<sub>2</sub>, 0.0942 g H<sub>2</sub>O. — 0.1787 g Sbst.: 10.5 ccm N (21°, 763 mm). — 0.1060 g Sbst.: 0.0965 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>Br. Ber. C 34.95, H 3.88, N 6.80, Br 38.83.  
Gef. » 35.12, » 4.03, » 6.77, » 38.68.

β-Bromäthyl-succinaminsäure,  
CO<sub>2</sub>H·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·Br.

Feingepulvertes Bromäthylsuccinimid (0.5 g) löst man unter Eiskühlung in 2½ ccm 2-n.-Kalilauge und fügt ca. 0.5 ccm gewöhnlicher Bromwasserstoffsäure (d = 1.49) bis zur sauren Reaktion hinzu, worauf sich die erwartete Säure (0.2 g) abscheidet.

Bei größerer Verdünnung oder nach Erwärmen der alkalischen Lösung fällt die Substanz beim Ansäuern nicht aus.

Sie löst sich äußerst leicht im Ammoniak, ihre wäßrige Lösung reagiert sauer. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Essigäther, schwer löslich in Äther, Petroläther und Ligroin. Aus heißem Benzol scheidet sie sich beim Abkühlen in flachen Blättchen mit dem Schmp. 101° ab.

0.0944 g Sbst.: 0.1102 g CO<sub>2</sub>, 0.0399 g H<sub>2</sub>O. — 0.1667 g Sbst.: 9.2 ccm N (24°, 757 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>Br. Ber. C 32.14, H 4.46, N 6.25.  
Gef. » 31.89, » 4.65, » 6.18.

Die Verbindung ist äußerst unbeständig, Säuren und Alkalien spalten sie leicht auf; selbst beim Stehen in gut verschlossenen Gefäßen wird sie bald vollständig zersetzt.

Es wurde erfolglos versucht, aus dem Bromäthylsuccinimid unter Einhaltung derselben Bedingungen wie beim Bromäthylphthalimid<sup>1)</sup> zu

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte **38**, 2407 [1905].



sondern auch hinsichtlich des chemischen Verhaltens besteht und dafür sowohl schon ältere als auch neue Tatsachen angeführt.

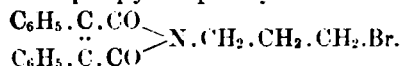
Diese Analogie gab die Veranlassung, noch unbekannte Bromalkylimide der Diphenylmaleinsäure darzustellen und ihr Verhalten mit den entsprechenden Derivaten der Phthalsäure zu vergleichen.

Das hierzu als Ausgangsmaterial dienende Diphenylmaleinimid wurde aus Diphenylmaleinsäureanhydrid, und dieses aus dem Dicyanstilben bereitet, das man nach Chalanay und Knövenage<sup>1)</sup> aus Benzylcyanid und Jod gewann.

Zur Überführung des Dinitrils in das Anhydrid wurde die klare, violett gefärbte Lösung des Dinitrils in konzentrierter Schwefelsäure nach 24 Stunden in Wasser gegossen, wobei ein ziegelroter, amorpher Niederschlag ausfiel, der sich aus Alkohol umkrystallisieren ließ und dann den Schmelzpunkt des Diphenylmaleinsäureanhydrids (155<sup>o</sup>) zeigte.

Man löst nun das Anhydrid durch Aufkochen mit einer Mischung von Alkohol und Ammoniak; tritt nicht vollständige Lösung ein, so muß noch Alkohol hinzugefügt werden. Ist alles in Lösung gegangen, so dampft man auf dem Wasserbad zunächst den Alkohol fort. Daraufhin scheidet sich bereits in der Wärme das Imid in gelben Flocken ab, die nach weiterem Einengen der Mutterlauge abgesaugt werden. Aus wenig siedendem Benzol umkrystallisiert, stellt die Substanz lebhaft gefärbte, gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 217<sup>o</sup><sup>2)</sup> dar.

$\gamma$ -Brompropyl-diphenylmaleinimid,



2 g Diphenylmaleinimid, gelöst in ca. 70 ccm absolutem Alkohol, werden mit einer konzentrierten Natriumäthylatlösung (= 0.2 g Na) versetzt, der Alkohol im Vakuum vollständig weggedampft und der trockne gelbe Rückstand (Diphenylmaleinimidnatrium), wie es früher beim Succinimidnatrium beschrieben worden ist, mit überschüssigem Trimethylenbromid im Ölbad gekocht.

Nach etwa einer Stunde ist die intensive Gelbfärbung verschwunden; es wird Wasser hinzugefügt, das Trimethylenbromid mit Wasserdämpfen verjagt, die wäßrige Schicht abgegossen und der braune, zähe Rückstand gewaschen, worauf er nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Man löst ihn in wenig heißem Alkohol und filtriert, worauf beim Erkalten schön ausgebildete, gelbe, breite Nadeln anschießen. Nochmals aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert, schmelzen sie bei 112<sup>o</sup>. Die Ausbeute (2 g) beträgt ca. 70 % der Theorie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 288 [1892].

<sup>2)</sup> Reimer gibt 213<sup>o</sup> an.

0.2821 g Sbst.: 0.1431 g AgBr.

$C_{19}H_{16}NO_2Br$ . Ber. Br 21.62. Gef. Br 21.59.

Bei langsamem Auskrystallisieren aus heißer, alkoholischer Lösung scheiden sich große, lange, dunkelgrüne Nadeln ab, die aber beim Zerreiben wieder die hellgelbe Farbe der kleinen Krystalle zeigen. In Äther ist die Substanz leicht löslich; die grüne Lösung besitzt stark gelbgrüne Fluorescenz.

$\beta$ -Bromäthyl-diphenylmaleinimid,  $(C_6H_5)_2C_2(CO)_2:N.(CH_2)_2Br$ , bildet sich ganz analog, nur langsamer als der entsprechende Propylkörper unter Benutzung von Äthylenbromid. Das Ende der Reaktion kann man auch hier an der oben beschriebenen Farbenänderung erkennen. Hat man nach vollendeter Umsetzung das Äthylenbromid mit Wasserdämpfen vertrieben und den wasserunlöslichen Anteil des Kolbeninhalts mit heißem Alkohol herausgelöst, so krystallisiert beim Erkalten der ebenfalls stark fluorescierenden Lösung die neue Verbindung erst nach Einimpfung einiger Krystalle aus.

Um solche zu erhalten, läßt man den Kolbeninhalt nach Verjagen des Äthylenbromids über Nacht stehen.

Der Körper bildet große, sechseckige, bräunlich-grüne Tafeln, die beim Zerkleinern hellgelb werden; bei schneller Abscheidung erhält man kleine, hellgelbe Krystalle vom Schmp. 94°. Ausbeute ca. 70%.

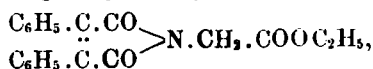
0.1573 g Sbst.: 0.0823 g AgBr.

$C_{18}H_{14}NO_2Br$ . Ber. Br 22.47. Gef. Br 22.25.

Einwirkung von Alkali und Säuren. Die beiden Diphenylmaleinimidderivate sind gegen wäßriges und alkoholisches Kalium viel beständiger als die entsprechenden Phthalimidokörper und werden auch von Bromwasserstoffsäure schwieriger angegriffen als letztere.

#### IV. Über Succin- und Diphenylmalein-glycinerester.

Im Anschluß an die oben besprochenen halogenierten Alkylimide der Bernsteinsäure und der Diphenylmaleinsäure sind im folgenden noch einige Verbindungen untersucht worden, welche statt eines endständigen Halogens eine Carboxäthylgruppe enthalten, nämlich der Succinyl-glycinerester,  $C_4H_4O_2:N.CH_2.CO_2C_2H_5$ , und der bisher noch unbekanntere Diphenylmaleyl-glycinerester:



und zwar besonders im Hinblick auf eine Reaktion des analog gebauten Phthalylglycineresters,  $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ .

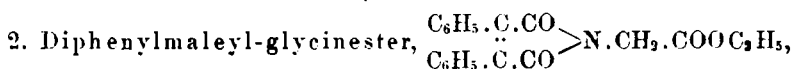


Letzteres wird nämlich durch Natriumäthylat nach S. Gabriel und J. Colman in ein Isochinolinderivat umgelagert:



### 1. Succinyl-glycinester.

Der Ester, (3 g) in 10 ccm Holzgeist gelöst, und 0.7 g Natrium in 20 ccm Holzgeist wurden in einem fest verschlossenen Kupferkölbchen ca. 2 Stunden bei 100° erhitzt. Aus der entstandenen braunen, trüben Flüssigkeit ließ sich aber keine der event. zu erwartenden Verbindungen isolieren.



stellte ich wie folgt dar:

1.25 g Diphenylmaleinimid, in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 0.1 g Natrium in alkoholischer Lösung versetzt, der Alkohol im Vakuum verdampft, der vollständig trockne, gelbe Rückstand mit ca. 5 g chloressigsaurem Äthyl im Ölbad ca. 1 Stunde bei 160° erhitzt und schließlich von überschüssigem Ester mittels Wasserdämpfen befreit. Nach dem Erkalten erstarrt das zurückgebliebene braune Öl und wird in wenig heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen der stark fluorescierenden Lösung scheidet sich ein gelblich-grün gefärbter Körper aus, der, nochmals aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert, gelblich-grüne Nadeln vom Schmp. 109° ergibt. Ausbeute fast theoretisch.

0.1166 g Sbst.: 0.3057 g CO<sub>2</sub>, 0.0557 g H<sub>2</sub>O. — 0.2045 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 764 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 71.64, H 5.07, N 4.18.  
Gef. » 71.53, » 5.32, » 4.30.

Als 0.6 g Substanz, in 6 ccm Holzgeist gelöst, mit einer Lösung von 0.05 g Natrium in 2.5 ccm Methylalkohol im eingeschlossenen Rohr im Wasserbad ca. 4 Stunden erhitzt, dann die bräunlich-grün fluorescierende Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure oder Essigsäure angesäuert wurde, schied sich lediglich Diphenylmaleinsäureanhydrid aus.