

stillation unter möglichst geringen Verlusten von Vor- und Nachlauf zu trennen.

Der gesetzlich geschützte Apparat wird von der Firma Paul Altmann, Berlin angefertigt.

**267. Hermann Emde und Ernst Runne:
Über die Bildung eines Phenylglykols aus der Ammoniumbase
des 1-Phenyl-1-aminopropanols-(2).**

(II. Mitteilung über Arylamino-alkohole.)

{Aus dem Chem.-pharm. Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig.}

(Eingegangen am 26. Mai 1910.)

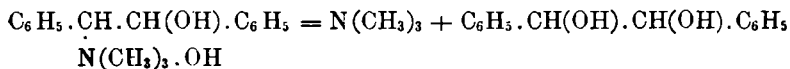
Bei der Untersuchung des 1-Phenyl-1-aminopropanols-(2), $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, auf die Festigkeit der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung¹⁾ hat sich ergeben, daß sich die entsprechende quartäre Base beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung nach der Gleichung spaltet:

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3 = N(CH_3)_3 + C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3,$$

$$N(CH_3)_3 \cdot OH$$

sodaß 1.2-Phenyl-methyl-glykol₁ entsteht. Wir haben dabei nur die höher schmelzende β -Form des Glykols erhalten, die ebenso wie die niedriger schmelzende α -Form von Zincke²⁾ aufgefunden und neuerdings³⁾ eingehender beschrieben worden ist.

Während wir über die weitere Untersuchung des 1-Phenyl-1-aminopropanols-(2) im Zusammenhange mit der des 1-Phenyl-1-aminobutanols-(3) demnächst im »Archiv der Pharmazie« berichten werden, teilen wir die obige Spaltung bereits jetzt mit, weil sie die eigenartige Bildung eines Äthylenoxydes aus der Ammoniumbase des Diphenyl-oxäthylamins, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, beleuchtet, die kürzlich P. Rabe und J. Hallensleben⁴⁾ beobachtet haben. Bei dem Kochen der quartären Diphenyl-oxäthyl-ammoniumbase in wäßriger Lösung dürfte sich nämlich, analog der oben formulierten Spaltung, zunächst ein Glykol, das Hydrobenzoin, bilden:



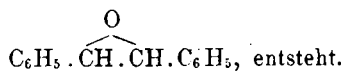
¹⁾ Arch. d. Pharm. **247**, 130 [1909]; vergl. dort auch 314.

²⁾ Diese Berichte **17**, 708 [1884].

³⁾ Th. Zincke und K. Zahn, diese Berichte **43**, 849 [1910].

⁴⁾ Diese Berichte **43**, 884 [1910].

aus dem dann durch Wasserabspaltung Diphenyl-äthylenoxyd,



1-Phenyl-propanol-(2)-1-trimethylammonium.

Wie das 1-Phenyl-1-aminopropanol-(2), so enthält auch die entsprechende quartäre Ammoniumbase zwei ungleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome, und von beiden Verbindungen sind daher vier optisch-aktive und zwei spaltbare inaktive Formen möglich. In der Hoffnung, die beiden racemischen Formen zu erhalten, haben wir die unten beschriebenen Salze der quartären Ammoniumverbindung hergestellt, und wenn auch nur in bescheidenen Mengen, fraktioniert kristallisiert; wir sind jedoch stets nur einer Form begegnet.

Jodid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}] \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. 1 Mol. 1-Phenyl-1-aminopropanol-(2) wurde in 4.5 Molen Jodmethyl gelöst; das Kölbchen war an einen Rückflußkühler angeschlossen. Bald nach der Lösung geriet das Gemisch ins Sieden; beim Erkalten erstarrte es zum größten Teile. Das Reaktionsprodukt wurde mit möglichst wenig Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt und mit 60-prozentiger Kalilauge und Äther geschüttelt. Die Basen, die der Äther aufgenommen hatte, wurden von neuem methyliert usw. Das quartäre Ammoniumjodid ist in Wasser ziemlich leicht löslich und kristallisiert aus Alkohol in harten derben Kristallen. Schmp. 176—177°.

0.2857 g Sbst.: 0.2093 g AgJ, 0.1984 g Sbst.: 0.1452 g AgJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}\text{N}\text{J}$. Ber. J 39.54. Gef. J 39.60, 39.56.

Das Chlorid wurde aus dem Jodid durch Umsetzen mit feuchtem Silberchlorid bereitet. Es kristallisiert aus Wasser in glashellen, länglichen Tafeln mit 1 Mol. Wasser, das bei Wasserbadtemperatur abgegeben wird. Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 138—139°, das wasserfreie bei 196—197°.

1.0148 g wasserhaltige Sbst. verloren bei 98° 0.0728 g. — 1.0058 g Sbst. verloren 0.0720 g. — 0.2590 g Sbst.: 0.1482 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONCl} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 7.28, Cl 14.32.

Gef. • 7.16, 7.17, » 14.15.

0.2540 g wasserfreie Sbst.: 0.1591 g AgCl. — 0.2074 g Sbst.: 0.1281 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONCl}$. Ber. Cl 15.44. Gef. Cl 15.49, 15.27.

Das Chlorplatinat ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und kristallisiert gut daraus. Es zersetzt sich bei 233—234° unter Schwärzung und Schäumen.

0.2965 g Sbst.: 0.0724 g Pt. — 0.2040 g Sbst.: 0.0494 g Pt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 24.48. Gef. Pt 24.42, 24.22.

Das Chloraurat ist schwerer löslich als das Chlorplatinat, in siedendem Wasser etwa 1:100. Es kristallisiert aus heißem Wasser in langen Einzel-

nadeln und schmilzt bei 151.5° ohne Zersetzung, die erst bei etwa 220° eintritt.

0.2408 g Sbst.: 0.0894 g Au. — 0.2007 g Sbst.: 0.746 g Au.

$C_{12}H_{20}ONCl_4$ Au. Ber. Au 36.98. Gef. Au 37.13, 37.17.

1.2-Phenyl-methyl-glykol-(β) aus der quartären Ammoniumbase: Aus 15 g des quartären Jodids wurde mit Silberoxyd eine wäßrige Lösung der freien Base bereitet. Schon in der Kälte roch sie nach Trimethylamin, und beim Eindampfen auf dem Wasserbade schieden sich Öltropfen ab. Um die Spaltung vollständig zu machen, haben wir die Lösung aus einem Fraktionierkölbchen bis auf einige Kubikzentimeter abdestilliert. Der Rückstand bildete eine gelbliche wäßrige Schicht, auf der Öltropfen schwammen. Diese wurden mit Äther aufgenommen und die wäßrige Schicht bis zur Zersetzung destilliert. Dem Destillate wurde mit Äther das darin enthaltene Phenylmethylglykol entzogen. An basischen Bestandteilen enthielt es nur Trimethylamin, das als Platindoppelsalz, Zersetzungspunkt 226°, analysiert wurde.

0.2008 g Sbst.: 0.0735 g Pt. — 0.0886 g Sbst.: 0.0324 g Pt.

$C_6H_{20}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 36.92. Gef. Pt 36.60, 36.57.

Die ätherischen Lösungen wurden über Chlorcalcium getrocknet und hinterließen beim Abdestillieren 1.2 g Phenylmethylglykol als sehr wohlriechendes, zähes Öl, das bald zu glashellen Tafeln erstarrte. Der Schmelzpunkt lag bei 92°, nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 93—94°. Zincke (l. c.) gibt für die β -Form des 1.2-Phenylmethylglykols 92—93° an.

0.1785 g Sbst.: 0.4682 g CO_2 , 0.1350 g H_2O . — 0.1887 g Sbst.: 0.4900 g CO_2 , 0.1346 g H_2O .

$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 71.01, H 7.95.

Gef. » 71.54, 70.82, » 8.46, 7.98.

Sonstige stickstofffreie Spaltprodukte konnten nicht nachgewiesen werden; ein beträchtlicher Teil der quartären Ammoniumbase war bei der oben beschriebenen Destillation verharzt.