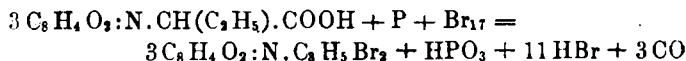


## 250. S. Gabriel: Über einige Verbindungen aus der Propanreihe.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

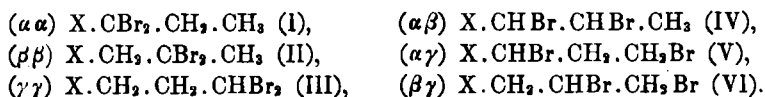
(Eingegangen am 21. Juni 1911)

Bei seiner Untersuchung über die Einwirkung von Brom und Phosphor auf die  $\alpha$ -Phthalimido-*n*-buttersäure hat A. Hildesheimer<sup>1)</sup> beobachtet, daß sich gemäß der Gleichung:



ein Phthalimido-dibrompropan vom Schmp. 147° bildet.

Für diesen Körper kommen zunächst folgende sechs Konstitutionsformeln ( $\text{X} = \text{C}_8 \text{ H}_4 \text{ O}_2 : \text{N}$ ) in Betracht:



Von ihnen scheiden I—III aus, da in ihnen beide Bromatome an einem Kohlenstoffatom haften, also bei der Hydrolyse gleichzeitig abgespalten werden sollten, was aber nicht der Fall ist. Auch VI ( $\beta\gamma$ ) fällt fort, da der Körper dieser Konstitution — das Additionsprodukt von Brom an Allylphthalimid —<sup>2)</sup> bereits bei 113—114° schmilzt. Somit bleiben nur die Konstitutionsformeln IV ( $\alpha\beta$ ) und V ( $\alpha\gamma$ ) zur Diskussion. Verbindungen dieser Art sollten bei der Hydrolyse  $\alpha$ -Oxy-propionaldehyd bzw.  $\beta$ -Oxy-propionaldehyd ergeben: da nun Hildesheimer im Produkt der Hydrolyse mittels Phenylhydrazins Acetol nachweisen konnte, das sich nach Nef<sup>3)</sup> sehr leicht aus  $\alpha$ -Oxy-propionaldehyd bildet, während ein solcher Übergang des zwar unbeständigen  $\beta$ -Oxy-propionaldehyds nicht konstatiert ist, gibt er schließlich der Formel IV ( $\alpha\beta$ ) den Vorzug.

Es war nun zunächst meine Absicht, eine der drei (I—III) *gem*-Br<sub>2</sub>-Verbindungen zu bearbeiten und auf die Beweglichkeit ihrer Halogenatome zu prüfen; ich brachte deshalb Phthalimido-aceton,  $\text{C}_8 \text{ H}_4 \text{ O}_2 : \text{N} . \text{CH}_2 . \text{CO} . \text{CH}_3$ , mit Pentabromphosphor zusammen in der Erwartung, durch Ersatz des Sauerstoffs die Verbindung II  $\text{C}_8 \text{ H}_4 \text{ O}_2 : \text{N} . \text{CH}_2 . \text{CBr}_2 . \text{CH}_3$  zu erhalten.

Der Versuch führte jedoch zur Substitution eines Wasserstoffatoms. Bequemer ließ sich dasselbe Produkt durch freies Brom erzielen. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen konnten ferner nach einander

<sup>1)</sup> B. 43, 2801 [1910].

<sup>2)</sup> A. Neumann, B. 23, 1000 [1890].

<sup>3)</sup> A. 335, 247.

bis zu 4 Atomen Brom in den Acetonrest eingeführt werden, und es gelang, die Stellung des Halogens in allen diesen Produkten durch geeignete Umsetzungen zu ermitteln.

Schließlich fand sich ein Weg, der einwandfrei zu einem Produkt von der Formel IV ( $\alpha\beta$ ) führte; da es sich mit der von Hildesheimer beschriebenen Verbindung als nicht identisch erwies, bleibt für sie nur die Konstitution V ( $\alpha\gamma$ ) übrig.

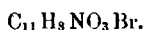
Nachstehend die experimentellen Einzelheiten.

*A. Einwirkung von Phosphorpentabromid resp. Brom auf Phthalimidoaceton.*

I. Phthalimido-brom-aceton,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_2Br$ .

2 g Phthalimidoaceton werden mit 4.5 g Pentabromphosphor im Fraktionierkolben durch Schütteln vermischt, wobei sehr schnell Verflüssigung unter Abgabe von Bromwasserstoff eintritt. Im Vakuum auf  $100^\circ$  erhitzt, gibt das Gemisch eine unter Luftdruck gegen  $171^\circ$  siedende Flüssigkeit ab, nämlich Phosphortribromid (Sdp.  $175^\circ$ ), während Phosphoroxybromid bei  $193^\circ$  siedet und bei  $55^\circ$  schmilzt. Der Rückstand erstarrt im Kolben und wird durch Umkrystallisieren aus Benzol in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln vom Schnmp.  $147-148^\circ$  erhalten. Die Analysen stimmen auf ein Monobromderivat:

0.1730 g Sbst.: 0.3023 g  $CO_2$ , 0.0458 g  $H_2O$ . — 0.1815 g Sbst.: 0.3139 g  $CO_2$ , 0.0491 g  $H_2O$ . — 0.1046 g Sbst.: 0.0676 g AgBr. — 0.1514 g Sbst.: 0.0983 g AgBr. — 0.1577 g Sbst.: 0.1060 g AgBr. — 0.1363 g Sbst.: 0.0893 g AgBr.



Ber. C 46.81, H 2.84, Br 28.37.

Gef. » 47.65, 47.15<sup>2</sup>, » 2.96, 2.02<sup>2</sup>, » 27.51, 27.69, 28.61, 27.35<sup>2</sup>, 27.93<sup>2</sup>.

Bequemer gelangt man zu derselben Verbindung, wenn man 2 g Phthalimidoaceton in 10 ccm Chloroform mit einer Lösung von 1.6 g Brom in 5 ccm Chloroform gelinde erwärmt, bis die Bromfärbung verschwunden ist, dann die Lösung im Vakuum abdunstet und den krystallinen Rückstand aus Benzol (15 ccm) umkrystallisiert. Die analytischen Daten des so gewonnenen Körpers (1.7 g) sind weiter oben durch \* bezeichnet.

Es sei bemerkt, daß die Brombestimmung nach Carius nur nach sehr langer Einwirkung der Salpetersäure (10 Stdn. bei  $240^\circ$ ) befriedigende Werte liefert. Es empfiehlt sich daher, die außerordentlich bequeme Methode von H. Pringsheim<sup>1)</sup> — Verbrennen mit Natriumsuperoxyd — in Anwendung zu bringen.

<sup>1)</sup> B. 41, 4267 [1908].

Konstitutionsnachweis. Um die Stellung des Broms zu ermitteln, wurden 0.3 g Bromkörper und 0.2 g Phthalimidkalium innig vermischt auf ca. 170° (Cumoldampf) erhitzt. Das Gemenge wird zunächst teigig, um bald danach unter geringer Dunkelfärbung zu erstarren. Nach dem Pulvern und Waschen mit heißem Wasser löst man das Produkt in heißem Eisessig und läßt die Lösung sehr langsam erkalten: dabei scheiden sich schön ausgebildete Kryställchen aus, welche durch Schmp. 266—268°, durch sonstige Eigenschaften, sowie durch die Mischprobe sich als Diphthalimido-aceton,  $C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_8H_4O_2^1$ ), erkennen ließen. Hiernach gilt als festgestellt, daß das Brom am endständigen Kohlenstoffatom haftet.

Auch gegen Hydroxyl läßt sich das Halogen umtauschen: Zu dem Ende erhitzt man ein inniges Gemisch des Bromkörpers mit  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts trockenem Natriumacetat etwa eine Viertelstunde lang auf 170°, befreit die Masse durch Wasser vom entstandenen Bromnatrium und krystallisiert sie dann mit 96-prozentigem Alkohol um; es resultieren seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 141—142°, welche der Analyse nach das erwartete Phthalimido-oxy-aceton,  $C_8H_4O_2N:CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ , darstellen:

0.1604 g Subst.: 0.3544 g  $CO_2$ , 0.0615 g  $H_2O$ .

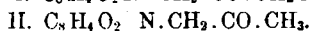
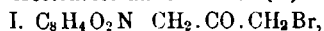
$C_{11}H_9NO_4$ . Ber. C 60.29, H 4.11.

Gef. » 60.26, » 4.26.

Die Hydrolyse des Phthalimido-brom-acetons vollzieht sich, wenn man es (5 g) mit (250 ccm) Wasser etwa 5 Stdn. lang am Rückflußkühler kocht. Beim Erkalten der entstandenen klaren Lösung scheidet sich Phthalimid<sup>2)</sup> ab, dem noch gewisse Mengen einer niedriger (135—140°) schmelzenden Substanz beigemischt sind, offen-

<sup>1)</sup> Gabriel und Th. Posner, B. 27, 1042 [1894].

<sup>2)</sup> Die Anwesenheit des Broms im Acetonrest hat also zur Folge, daß er sich bei der Hydrolyse der Phthalimidoverbindung vom Stickstoff trennt (I), während das Phthalimidoacetone selber bei der Hydrolyse Aminooacetone ergibt, d. h. der Stickstoff am Acetonrest haften bleibt (II).



Somit kann unter Umständen eine Abspaltung von Phthalimid auch eintreten, wenn an dem direkt damit verbundenen Kohlenstoffatom kein Brom haftet (vergl. Hildesheimer, l. c. 2802).

Es wurde deshalb geprüft, ob ebenso wie bei dem obigen Acetonderivat, so auch bei einem Propanderivat der Verlauf der Spaltung sich einstellt nach Einführung von Brom in  $\beta$ - resp.  $\gamma$ -Stellung und zu dem Ende das Verhalten des  $\beta, \gamma$ -Dibrompropyl-phthalimids,  $C_8H_4O_2N:CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ , gegen kochendes Wasser (100 Tle.) studiert; dabei ergab sich, daß selbst

bar die vorher beschriebene Oxyverbindung. Die von den Krystallen abfiltrierte Lösung (L) enthält Bromwasserstoff, färbt sich mit Kalilauge gelb und reduziert Fehlingsche Lösung; mit 25 Tropfen Phenylhydrazin durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen, läßt sie einen hellgelben, pulverigen Niederschlag fallen (ca. 0.6 g), der nach dem Decken mit etwas Benzol und Umkrystallisieren aus 5 ccm Benzol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 146—148° bildet. Ihre Analyse ergab:

0.1229 g Sbst.: 0.3015 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O. — 0.114 g Sbst.: 16.6 ccm

N (16°, 742 mm).

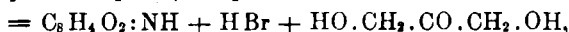
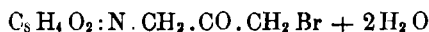
C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 66.71, H 6.17, N 17.34.

Gef. » 66.91, » 6.24, » 17.02.

Nach Zusammensetzung und Eigenschaften liegt also das bekannte Methylglyoxal-phenylhydrazon, CH<sub>3</sub>.CO.CH:N<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, vor, dessen Schmelzpunkt zu 148—149° angegeben wird<sup>1)</sup>.

Wird die Lösung (L) der Destillation im Vakuum bei ca. 45° unterworfen, so gibt das Destillat bei gleicher Behandlung mit Phenylhydrazin etwa gleichfalls 0.6 g einer gelben, krystallinischen Fällung, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol nur wenig niedriger als obiges Hydrazon, nämlich bei 145—146° schmilzt und sich durch Schmelzpunkt und durch die Mischprobe als Methylglyoxal-phenylosazon, CH<sub>3</sub>.C:(N<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH:N<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, erwies; säuert man dagegen das Destillat vor dem Zusatz von Phenylhydrazin mit etwas Bromwasserstoff an, so resultiert das obige Hydrazon vom Schmp. 146—148°.

Hiernach ist also bei der Hydrolyse des Bromkörpers C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>Br Methylglyoxal, CH<sub>3</sub>.CO.CO<sub>2</sub>H, erhalten worden, während nach der Konstitution des ersteren der Reaktionsverlauf



d. h. die Bildung von Dioxy-aceton zu erwarten war. Das beobachtete Resultat darf aber nicht überraschen, da, wie Georg Pinkus<sup>2)</sup> gezeigt hat, Dioxyaceton beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation in Methylglyoxal übergeht.

II. Phthalimido-dibrom-aceton, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.CHBr.CO.CH<sub>2</sub>Br, wird erhalten, wenn man 5 g Phthalimidoaceton und 25 ccm Benzol mit einer Lösung von 3 ccm Brom in 20 ccm Benzol allmählich ver-

nach 7-stündigem Kochen die Substanz größtenteils unverändert geblieben war, und daß sich daneben keine Spur Ammoniak, sondern anscheinend etwas Amin gebildet hatte. Der Ort des Zerfalls bleibt also durch Einführung des Halogens unverändert. (Vergl. dagegen das Verhalten der α,β-Bromverbindung, S. 1914).

<sup>1)</sup> Beilstein 4, 757.

<sup>2)</sup> B. 31, 36 [1898].

setzt; die Reaktion beginnt von selbst, und die Flüssigkeit wird am Luftkühlrohr auf dem Wasserbad gelinde bis zum fast völligen Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung erwärmt; dann destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum bei 100° ab und löst den Rückstand, der zuweilen krystallinisch erstarrt, in 10 ccm Benzol. Die Lösung geseht zu einem Krystallbrei, den man absaugt und dann nochmal mit 12 ccm Benzol umkrystallisiert. Es werden 3 g langer, salpeterähnlicher Nadeln vom Schmp. 126—127° erhalten, die das Dibromderivat darstellen:

0.1750 g Sbst.: 0.2345 g CO<sub>2</sub>, 0.0319 g H<sub>2</sub>O. — 0.1527 g Sbst.: 0.1594 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. C 36.57, H 1.94, Br 44.30.

Gef. » 36.55, » 2.03, » 44.46.

Die beiden Bromatome haften im Acetonrest, da die Hydrolyse (s. u.) Phthalimid ergibt; sie stehen ferner nicht an demselben Kohlenstoffatom, da sie, wie die Hydrolyse zeigt, verschieden fest haften. Die  $\gamma$ -Stellung des einen Halogenatoms folgt ferner direkt aus der Beobachtung, daß der vorbeschriebene  $\gamma$ -Monobromkörper vom Schmp. 147—148° bei weiterer Bromierung in Benzol das Dibromprodukt vom Schmp. 126—127° ergibt; somit bleibt für das zweite Halogenatom nur die  $\alpha$ -Stellung übrig.

#### Hydrolyse des Dibromkörpers.

Man kocht 8 g Substanz mit 400 ccm Wasser am Rückflußkühler, bis — nach etwa 1¼ Stunden — eine klare Lösung entstanden ist. Aus ihr fällt beim Erkalten Phthalimid aus. Die abfiltrierte Lösung enthält nur etwa ¾ des vorhandenen Broms in Form von Bromionen. Mit 20 Tropfen Phenylhydrazin geschüttelt, wird sie gelb, dann bräunlich und scheidet allmählich einen dunkelbraunen, pulverigen Niederschlag ab, den man absaugt und mit 96-proz. Alkohol anhaltend verreibt, wobei er erst zähe, dann pulverig wird; die dunkelrote Lösung wird abgesogen; der braune pulverige Rückstand (0.6 g) liefert, nach dem Decken mit etwas Eisessig in 12 ccm siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten ein mahagonifarbenes Krystallpulver von oblongen Tafeln und Nadeln, die beim Erhitzen dunkler werden und bei 164—166° unter heftigem Aufschäumen zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Die Analysen der Substanz stimmen mit einiger Annäherung auf ein Phenylhydrazon des Brommethylglyoxals, BrCH<sub>2</sub>.CO.CH:N<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

0.1740 g Sbst.: 0.2953 g CO<sub>2</sub>, 0.0623 g H<sub>2</sub>O. — 0.1356 g Sbst.: 0.2281 g CO<sub>2</sub>, 0.0463 g H<sub>2</sub>O. — 0.1858 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1384 g Sbst.: 0.1002 g AgBr. — 0.1367 g Sbst.: 0.0980 g AgBr. — 0.1509 g Sbst.: 0.1133 g AgBr. — 0.1333 g Sbst.: 0.1007 g AgBr.

$C_9H_9N_2BrO$ .

Ber. C 44.81, H 3.74, N 11.6, Br 33.20.

Gef. » 46.26, 45.87, » 4.00, 3.82, » 11.62, » 30.80, 30.51, 31.96, 32.14.

III. Phthalimido-tribrom-aceton,  $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CHBr_2$ .

2 g Phthalimidoaceton in 4 ccm Benzol werden mit 3 ccm Brom am Luftkühlrohr etwa 2 Stunden lang auf 50—60° erwärmt, dann der partiell erstarrte Kolbeninhalt in Benzol gelöst und die Lösung durch Erhitzen im Vakuum auf 100° von Brom und Bromwasserstoff völlig befreit. Den Rückstand löst man in 12 ccm Benzol und trennt den nach einstündigem Stehenlassen gebildeten Krystallanschluß (2.4 g) von der Mutterlauge. Nochmals aus Benzol umkrystallisiert, liefert er schräg abgeschnittene Stäbchen vom Schmp. 146—147°; sie stellen das Tribromderivat dar.

0.1910 g Sbst.: 0.2093 g  $CO_2$ , 0.0257 g  $H_2O$ . — 0.1629 g Sbst.: 0.2100 g AgBr.

$C_{11}H_6O_3NBr_3$ . Ber. C 30.00, H 1.36, Br 54.54.

Gef. » 29.88, » 1.50, » 54.89.

Die in der Überschrift angegebene Verteilung der Bromatome folgt einerseits aus der Überführbarkeit des Körpers in die weiter unten beschriebene Tetrabromverbindung  $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CBr_2$ , andererseits aus seinem

#### Verhalten bei der Hydrolyse.

Man kocht 3 g Tribromkörper mit 300 ccm Wasser am Rückflußkühler; nach etwa 3¼ Stunden ist eine hellrotbraune Lösung entstanden. Sie scheidet beim Erkalten Phthalimid ab; das Filtrat davon reduziert beim Erwärmen Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung. Mit 3 ccm Phenylhydrazin durchgeschüttelt, liefert es einen bräunlichgelben Niederschlag, der auf Ton abgesogen (2.2 g) und mit Alkohol gedeckt wird, wobei er eine hellgelbe Farbe annimmt (1.5 g).

Nochmal aus 25 ccm 96-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildet er citronengelbe Nadeln (1.1 g) vom Schmp. 174—175°.

Ihre Analyse stimmt auf das

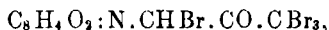
Phenylhydrazon des Dibrommethyl-glyoxals,  
 $Br_2CH.CO.CH:N_2H.C_6H_5$ .

0.1800 g Sbst.: 0.2235 g  $CO_2$ , 0.0426 g  $H_2O$ . — 0.2037 g Sbst.: 0.2378 g AgBr.

$C_9H_8Br_2N_2O$ . Ber. C 33.75, H 2.50, Br 50.00.

Gef. » 33.86, » 2.63, » 49.68.

## IV. Phthalimido-tetrabrom-aceton,



wird erhalten, wenn man die vorbeschriebene Tribromverbindung (1 g) mit 1 ccm Brom 2 Stunden gelinde auf dem Dampfbad erwärmt, dann das Brom verdunstet, das verbleibende Öl mit wenig Benzol auerreibt und die dabei entstandene Krystallmasse aus wenig Benzol umkrystallisiert. Schmp. 153—154°. Bequemer wird der Körper direkt aus dem Phthalimidoaceton (5 g) gewonnen, das man allmählich mit 8 ccm Brom unter Kühlung versetzt und dann etwa 2 Stunden auf 80° erwärmt, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Das Produkt wird nach Zusatz von 15 ccm Benzol durch Erhitzen im Vakuum auf 100° vom Bromüberschuß befreit und dann in 25 ccm Benzol mit Tierkohle gekocht. Den beim Erkalten sich abscheidenden ersten Ausschuß krystallisiert man nochmal aus Benzol um und gewinnt 2.8 g schifförmige resp. rhombische Blättchen vom Schmp. 153—154°. Sie bestehen aus der Tetrabromverbindung.

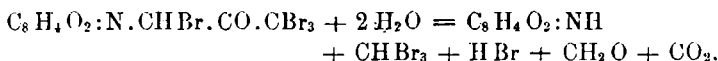
0.1747 g Sbst.: 0.1605 g CO<sub>2</sub>, 0.0184 g H<sub>2</sub>O. — 0.1643 g Sbst.: 0.2374 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 25.43, H 0.99, Br 61.65.

Gef. » 25.05, » 1.18, » 61.49.

## Hydrolyse des Tetrabromproduktes.

Beim Kochen des Körpers mit 50 ccm Wasser unter Rückfluß erscheinen sehr bald Tröpfchen von Bromoform im Kühlrohr; er geht im Verlauf mehrerer Stunden völlig in Lösung; sie scheidet beim Erkalten Phthalimid ab, enthält Bromionen und reduziert Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung. Vielleicht ist auch Formaldehyd entstanden, welcher sich neben dem Bromoform gemäß folgender Gleichung gebildet haben könnte:



Möglicherweise tritt intermediär eine Spaltung nach dem Schema: C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.CHBr.CO.CBr<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O=C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.CH<sub>2</sub>Br+CBBr<sub>2</sub>.COOH, d. h. in (I) Brommethyl-phthalimid und (II) Tribromessigsäure ein, welche beide durch kochendes Wasser weiter zerlegt werden, nämlich letztere (II) in CHBr<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub>, ersteres (I) nach der Beobachtung von Franz Sachs<sup>1)</sup> in Phthalimid, Formaldehyd und Bromwasserstoff.

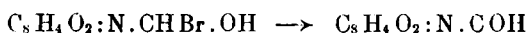
Der Zerfall des Tetrabromkörpers im Bromoform erfolgt sofort, wenn man ihn mit verdünntem Alkali kocht.

<sup>1)</sup> B. 31, 1229 [1898].

Ein Vergleich der vier vorherbeschriebenen Bromkörper:

- I.  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_2Br$ ,
- II.  $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CH_2Br$ ,
- III.  $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CHBr_2$ ,
- IV.  $C_8H_4O_2:N.CHBr.CO.CBr_3$

zeigt, daß nur die drei letzten in direkter Verknüpfung mit dem Stickstoff eine  $.CHBr$ -Gruppe enthalten. Alle drei weisen nun im Gegensatz zum ersten ein gemeinsames Verhalten insofern auf, als sie bei der Behandlung mit Alkali Blausäure ergeben. Die Entstehung dieser Säure ist vielleicht dadurch bedingt, daß unter Abspaltung der beiden endständigen Kohlenstoffatome intermediär



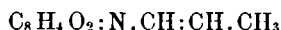
entsteht, das dann unter Umlagerung zu  $C_8H_6O_4$  (Phthalsäure) und HCN hydrolysiert wird.

*B. Darstellung von  $\alpha$ -Phthalimido- $\alpha,\beta$ -dibrompropan.*



Um zu einer Verbindung obiger Konstitution zu gelangen, schien es am einfachsten, die Gewinnung des ungesättigten Körpers  $C_8H_4O_2:N.CH:CH.CH_3$ , Propenylphthalimid (= Phthalimido- $\alpha$ -propen), anzustreben, der bei der Addition von  $Br_2$  die gewünschte Substanz liefern müßte.

Als Ausgangsmaterial konnte das von Hildesheimer<sup>1)</sup> dargestellte  $\alpha$ -Phthalimido-*n*-butyrylchlorid,  $C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).COCl$ , in Betracht kommen, wenn es sich dem Phthalyl-glycylchlorid ähnlich verhielt, d. h. beim Erhitzen Kohlenoxyd<sup>2)</sup> abspaltete und in  $C_8H_4O_2:N.CHCl.CH_2.CH_3$  ( $\alpha$ -Chlorpropyl-phthalimid) überging, aus dem alsdann die Abspaltung von HCl zur gewünschten Propenylverbindung



führen konnte.

Tatsächlich verliefen die beiden Umsetzungen in einer Operation:

Als nämlich das rohe Phthalimido-*n*-butyrylchlorid (5 g) im Vakuum destilliert wurde, ging unter vorherigem starkem Schäumen ein gelbes Öl (3 g) über, das bald zu gelben Krystallen erstarrte, aus Alkohol in gelben Blättchen und Tafeln (2 g) anschoß, bei 150° schmolz und sich als chlorfrei und nach dem Verhalten gegen Brom als ungesättigt erwies.

Nach Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften stimmt es mit dem Propenylphthalimid (Schmp. 151°) überein, welches in einer während

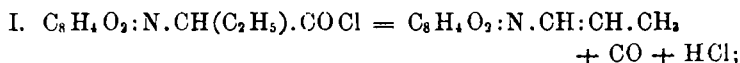
<sup>1)</sup> B. 43, 2798 [1910].    <sup>2)</sup> S. Gabriel, B. 41, 242 [1908].



dieser Arbeit erschienenen Publikation von T. B. Johnson und D. Breese Jones<sup>1)</sup> beschrieben wird; die genannten Herren haben es aus dem  $\beta$ -Brompropyl-phthalimid,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_3$ , durch Einwirkung von Natriummalonester resp. Natriumphenolat gewonnen.

In der Tat zeigte der Schmelzpunkt einer Mischprobe der Substanzen verschiedener Herkunft ihre Identität.

Man hat also für die Bildung des Propenylderivats folgende Reaktionsgleichungen:



Isomer mit dem Propenyl-phthalimid ist das Allyl-phthalimid (Schmp. 70—71°); ein zweites Isomere ist das Trimethylenphthalimid,  $C_8H_4O_2:N.CH \begin{matrix} \cdot CH_2 \\ \cdot CH_2 \end{matrix}$ , das noch unbekannt war.

Da nun nach der von mir beschriebenen Darstellung des Produktes aus  $\alpha$ -Phthalimido-*n*-buttersäurechlorid die Bildung einer Trimethylenverbindung nicht ausgeschlossen schien, habe ich letztere einwandfrei aus Aminotrimethylen,  $NH_2.CH \begin{matrix} \cdot CH_2 \\ \cdot CH_2 \end{matrix}$ , und Phthalsäure zum Vergleich bereitet, indem ich eine äquimolare Lösung beider eindampfte und schließlich in vacuo destillierte. Das farblose, kristallinisch erstarrte Destillat schoß aus siedendem Alkohol in rhombischen Tafeln vom Schmp. 135—136° an und erwies sich durch die Analyse als das erwartete



0.1548 g Subst.: 0.4000 g  $CO_2$ , 0.0668 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_9NO_2$ . Ber. C 70.60, H 4.81.

Gef. » 70.49, » 4.83.

Der Körper schmilzt also 14° niedriger als die Propenylverbindung und addiert im Gegensatz zu dieser kein Brom.

Um die Bromaddition auszuführen, gibt man zu 1 g Propenylderivat in 10 ccm Chloroform Brom, bis dessen Färbung bestehen bleibt, destilliert dann Chloroform und überschüssiges Brom im Vakuum bei 100° ab und kristallisiert den farblosen, kristallinischen Rückstand dreimal aus Ligroin um; es resultieren flache, meist sechsseitige Kristalle vom Schmp. 105—106°.

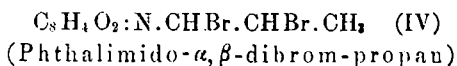
<sup>1)</sup> Am. 45, 343 [1911, April].

Ihre Analysen ergaben folgende Werte:

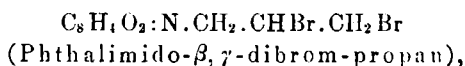
0.1954 g Sbst.: 0.2152 g AgBr. — 0.1485 g Sbst.: 0.1629 g AgBr. —  
0.1322 g Sbst.: 0.1408 g AgBr. — 0.1334 g Sbst.: 0.1448 g AgBr.

$C_{11}H_9Br_2NO_2$ . Ber. Br 46.12. Gef. Br 46.87, 46.68, 45.32, 46.19.

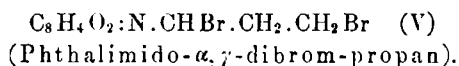
Der Körper hat also nach seiner Entstehung die Konstitution



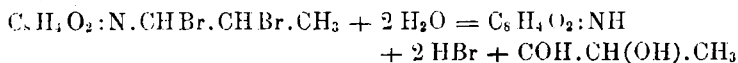
und ist, wie eine Mischprobe, die bei 85—97° schmolz. erkennen ließ, verschieden vom



das bei 113—114° schmilzt, sowie von dem bei 147° schmelzenden Hildesheimerschen Dibromid; letzterem kann also nicht mehr die Formel IV zugeschrieben werden, sondern die folgende:



Die Hydrolyse des Phthalimido- $\alpha, \beta$ -dibrom-propan (0.8 g) erfolgt beim Kochen mit 80 ccm Wasser langsamer als diejenige der  $\alpha, \gamma$ -Verbindung (Hildesheimer), insofern selbst nach 2-stündigem Kochen beim Erkalten neben Phthalimid noch bromhaltige Substanz ausfällt. Nach 4-stündigem Kochen wurde die Lösung abgekühlt und filtriert; das Filtrat reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen und gibt nach Zusatz von Natriumacetat ein Destillat, das man mit 8 Tropfen Phenylhydrazin bei 50° im Vakuum eindampft; die dabei verbleibenden gelben Krystalle werden mit Äther aufgenommen, die Lösung filtriert und nach deren Verdunstung aus Benzol umkrystallisiert, wobei man Acetol-phenylhydrazon vom Schmp. 103—104° erhält. Es wurde durch Mischprobe identifiziert. Hiernach ist Acetol entstanden. Seine Bildung aus Phthalimido- $\alpha, \beta$ -dibrompropan erfolgt offenbar gemäß der Gleichung:



d. h. über  $\alpha$ -Oxypropionaldehyd, der sich, wie bekannt, in Acetol umlagert.

Bemerkenswert ist, daß  $\alpha, \gamma$ -Dibrompropyl-phthalimid, das zum  $\beta$ -Oxypropionaldehyd führen sollte, nach Hildesheimer bei gleicher Behandlung ebenfalls Acetol ergeben hat.

Zum Schluß will ich bemerken, daß man jetzt alle vier möglichen Isomeren der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} N \cdot C_3H_5$  kennt, nämlich:

- I.  $C_8H_4O_2 : N \cdot CH \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ , Phthalimido-trimethylen, Schmp. 135—136°;  
 II.  $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ ,  $\gamma$ -Phthalimido-propen (Allyl-phthalimid), Schmp. 70—71°;  
 III.  $C_8H_4O_2 : N \cdot CH : CH \cdot CH_3$ ,  $\alpha$ -Phthalimido-propen (Propenyl-phthalimid), Schmp. 151°;  
 IV.  $C_8H_4O_2 : N \cdot C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ,  $\beta$ -Phthalimido-propen, Schmp. 104—105°.

Über letzteres werde ich später berichten.

Hrn. Dr. Paul Goldacker, der mit unermüdlicher Ausdauer und lebhaftem Interesse die langwierigen Versuche durchgeführt hat, bin ich zu bestem Dank verpflichtet.

### 251. E. Ebler und M. Fellner: Über die Darstellung kolloidaler Kieselsäure.

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

Gelegentlich der demnächst an anderer Stelle ausführlich zu beschreibenden Untersuchungen über die Gewinnung von Radium und anderen radioaktiven Substanzen durch Adsorption mittels kolloidaler Kieselsäure<sup>1)</sup> benötigten wir reines, durch Flußsäure rückstandslos vertreibbares Kieselsäure-Gel und reines Kieselsäure-Sol.

Bei dieser Gelegenheit machten wir die Beobachtung, daß die Grahamsche Methode<sup>2)</sup>, die auf der Zersetzung des Natriumsilicats durch Salzsäure und nachherige Dialyse der sauren Lösung beruht, selbst bei sehr langer Dialyse Produkte liefert, die nach dem Abrauchen mit Flußsäure wesentliche Rückstände von Natriumsalz hinterlassen, offenbar weil in den sauren Natriumsilicatlösungen nicht das gesamte Natrium abdissoziiert ist.

Die Methoden von Berzelius<sup>3)</sup> und Frémy<sup>4)</sup> (Hydrolyse des Siliciumdisulfides) und von Grimaux<sup>5)</sup> (Hydrolyse der Kieselsäure-ester) liefern zwar in dieser Hinsicht reinere Produkte, sind aber

<sup>1)</sup> Ch. Z. **35**, 634 [1911]; Z. Ang. **24**, 1179 [1911].

<sup>2)</sup> C. r. **59**, 174 [1864]; A. ch. [4] **3**, 127 [1864].

<sup>3)</sup> Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., **2**, 122 [1833].

<sup>4)</sup> A. ch. [3] **38**, 312 [1853].    <sup>5)</sup> B. **17**, Ref. 109 [1884].