

Mit verdünnter Salzsäure unter ähnlichen Bedingungen wie das Anilid von Caro behandelt, gab diese Base nur eine rötlich violette Lösung, die Bildung von Dianilino-chinon-monoanil konnten wir nicht bemerken.

Bei der Reduktion dieses Anils nach verschiedenen Methoden erhielten wir die sehr leicht oxydierbare und schwer krystallisierbare Leukoverbindung, die ähnliche Eigenschaften wie bei Börnstein zeigte<sup>1)</sup>.

Beim Kochen in Eisessiglösung mit etwas Anilin gab das Anil sehr leicht eine Substanz, die durch Schmp. 237° und Mischprobe mit Azophenin identifiziert wurde.

Acetylderivat: Beim Erwärmen des Anils mit geringen Mengen Essigsäureanhydrid schieden sich nach dem Erkalten die bläulich-roten, langen Prismen des Acetylderivates ab. Diese Substanz ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer löslich in Alkohol und unlöslich in Petroläther. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 212°.

0.1051 g Subst.: 12.9 ccm N über konzentrierter Kalilauge (24°, 762 mm).  
C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. N 13.79. Gef. N 13.79.

Chemisches Universitäts-Laboratorium Tokyo u. Sendai, Japan.

#### 407. S. Gabriel: Über einige Verbindungen aus der Propan-Reihe. II<sup>2)</sup>.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

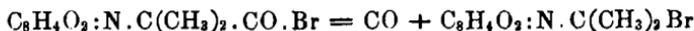
(Eingegangen am 24. Oktober 1911.)

Daß Phthalyl-glycylchlorid, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.CH<sub>2</sub>.CO.Cl, beim Erhitzen, besonders nach Zusatz einer Spur Zinkchlorid, in Kohlenoxyd und Chlormethyl-phthalimid gemäß der Gleichung:



zerfällt, ist bereits mitgeteilt<sup>3)</sup> worden.

Ich habe nun in der Absicht, die weiter unten beschriebenen Bromverbindungen aufzuklären, das Bromid der  $\alpha$ -Phthalimidoisobuttersäure, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO.Br, welches man aus der genannten Säure und Phosphorpentabromid beim Erwärmen erhält, der Destillation unterworfen, wobei gemäß der Gleichung:



$\beta$ -Phthalimido- $\beta$ -brompropan erwartet wurde. Die Untersuchung des Produktes lehrte jedoch, daß mit dem Kohlenoxyd gleichzeitig Brom-

<sup>1)</sup> B. 34, 1273 [1901].

<sup>2)</sup> I. siehe S. 1905.

<sup>3)</sup> S. Gabriel, B. 41, 242 [1908].

wasserstoff abgespalten, also  $\beta$ -Phthalimido-propen entstanden war. Ebenso wie das Bromid verhielt sich das bequemere zugängliche Chlorid<sup>1)</sup>; ich beschreibe daher zunächst die

#### I. Destillation des $\alpha$ -Phthalimido-isobutyrylchlorids.

Eine äquimolare Mischung von Phthalimido-isobuttersäure und Phosphorpentachlorid wird im Fraktionierkolben bis zur Verflüssigung im Wasserbade erwärmt, dann im Vakuum bei 100° von Phosphoroxchlorid befreit und nun unter gewöhnlichem Druck im Ölbade so lange (etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden lang) auf ca. 200° erhitzt, als noch reichlich Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd entweichen. Darauf wird die dunkle Flüssigkeit zweckmäßig ohne Gefäßwechsel der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei eine krystallinisch erstarrende Flüssigkeit (3 g aus 5 g Säure) übergeht. Aus 12 ccm 96-proz. Alkohols schießt das Produkt in glänzenden, sechsseitigen Nadeln vom Schmp. 105—106° an.

0.1504 g Sbst.: 0.3899 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 70.60, H 4.81.

Gef. » 70.69, » 4.91.

Die Substanz ist offenbar aus dem zunächst entstandenen C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl durch Austritt von Salzsäure hervorgegangen, also als

$\beta$ -Phthalimido-propen, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.C(CH<sub>3</sub>):CH<sub>2</sub><sup>2)</sup>,

zu bezeichnen.

Es ist mit Wasserdampf destillierbar und verflüchtigt sich langsam auch im Vakuum. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Phthalsäure und anscheinend Aceton gespalten.

Ihren ungesättigten Charakter verrät die Verbindung durch die Leichtigkeit, mit der sie in trockner benzolischer Lösung 1 Molekül Brom (in Benzol gelöst) addiert; verdunstet man die so erhaltene Flüssigkeit im Vakuum und krystallisiert die hinterbliebene Krystallkruste sofort aus etwa 15 Tln. trockenem Ligroin um, so erhält man glasglänzende Nadeln, welche bei 86—89° schmelzen und aus

$\beta$ -Phthalimido- $\alpha$ , $\beta$ -dibrom-propen, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.CBr(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>Br, bestehen:

0.1501 g Sbst. (im Vakuum über Schwefelsäure getr.): 0.1616 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 46.13. Gef. Br 45.82.

<sup>1)</sup> B. 44, 59 [1911].

<sup>2)</sup> Vorläufig erwähnt B. 44, 1915 [1911], wo als Schmp. 104—105° statt 105—106° angegeben ist.

Beim Aufbewahren, besonders in Gegenwart von Feuchtigkeit, zersetzt sich die Substanz unter Bildung von Phthalimid, indem gleichzeitig der zu Tränen reizende Geruch nach Bromaceton auftritt.

Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt der Körper Bromwasserstoff. Um diesen Zerfall zu studieren, habe ich das Dibromid im Vakuum über freier Flamme so lange vorsichtig erhitzt, als noch Gasentwicklung zu bemerken war, und alsdann die dunkle Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Dabei ging ein farbloses Öl über, das bald krystallinisch erstarrte und ein Gemisch darstellte, insofern es auf dem Wasserbade nur teilweise wieder schmolz. Aus ihm konnte durch fraktionierte Krystallisation mit Ligroin als schwer löslicher Anteil eine Fraktion vom Schmp. 126—141° gewonnen werden, welche, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, flache Blättchen und Nadeln (A) vom Schmp. 150—151° lieferte. Aus den Ligroin-Mutterlaugen waren bei freiwilliger Verdunstung Krystalle zu erhalten, die aus Petroläther in flachen Nadeln (B) anschossen, und alsdann bei 86° sinterten und bei 90—91° schmolzen.

Die Analysen von A wie von B:

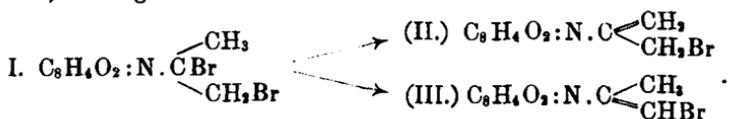
A. 0.1257 g Sbst.: 0.0946 g AgBr. — 0.1853 g Sbst.: 0.1352 g AgBr.  
— B. 0.1815 g Sbst.: 0.1405 g AgBr.

$C_{11}H_9NO_2Br$ . Ber. Br 30.07. Gef. Br 32.02, 31.34, 32.94.

stimmen nur annähernd auf

$\beta$ -Phthalimido-brom-propen,  $C_8H_4O_2:N.C:C_2H_2Br$ ,

das angesichts der Formel der Muttersubstanz (I) in 2 Isomeren (II und III) vorliegen könnte:



Von höher bromierten Produkten, die offenbar von derselben Grundsubstanz sich ableiteten, ist in den beiden folgenden Abschnitten die Rede.

Wie die Beobachtungen am Phthalyl- $\alpha$ -alanin,  $C_8H_4O_2:N.CH(CH_3).CO_2H^1)$ , und an der  $\alpha$ -Phthalimido-*n*-buttersäure,  $C_8H_4O_2:N.CH.(C_2H_5).CO_2H^2)$ , zeigen, werden gewisse  $\alpha$ -Phthalimidosauren bei der Einwirkung von Brom und Phosphor unter Abspaltung des endstän-

<sup>1)</sup> S. Gabriel, B. 41, 247 [1908].

<sup>2)</sup> A. Hildesheimer, B. 43, 2801 [1910]; S. Gabriel, B. 44, 1905 [1911].

digen Kohlenstoffatoms in bromierte Alkylphthalimide (Tribromäthyl- bzw. Dibrompropyl-phthalimid) übergeführt).

Es war nun die Frage, wie sich unter gleichen Umständen die  $\alpha$ -Phthalimido-isobuttersäure,  $C_8H_4O_2:N.C(CH_3)_2.CO_2H$ , verhalten würde, die im Gegensatz zu den beiden vorgenannten Säuren am Stickstoff ein tertiär gebundenes Kohlenstoffatom aufweist.

Die einschlägigen Versuche sind in den folgenden beiden Abschnitten beschrieben, und zwar ist sub II Säurehalogenid fertig gebildet zur Verwendung gekommen, während es bei den sub III geschilderten aus der Säure, Phosphor und Brom erst entsteht. Dieser Unterschied ist nicht von Belang, wohl aber der Umstand, daß die letzten Versuche mit einem sehr großen Überschuß an Brom durchgeführt worden sind.

## II. Phthalimido-isobuttersäure-bromid (resp. -chlorid) und Brom.

Die dem genannten Bromid zugrunde liegende Säure (11.7 g) und Pentabromphosphor (21.5 g) werden im Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr auf dem Wasserbade bis zur Verflüssigung erwärmt, dann mit 3 ccm Brom versetzt und etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang bis zum Aufhören der Gasentwicklung (Kohlenoxyd und Bromwasserstoff) gelinde erhitzt. Die dunkle Flüssigkeit versetzt man zur Zerstörung des Phosphoroxymbromids unter Eiskühlung mit 30 ccm Alkohol; es fallen Krystalle (2.5 g) aus, die man auf Ton streicht und aus 90 ccm Alkohol umkrystallisiert. Sie bestehen aus glänzenden Nadeln und schmelzen bei 169—170°.

Zu demselben Produkt gelangt man, wenn Phthalimido-isobuttersäurechlorid (5 g) mit 3.2 ccm Brom etwa 3 Stunden im Kolben auf 80° erwärmt und das Ganze wie zuvor behandelt wird.

Die Krystalle vom Schmp. 169—170° enthalten nur wenig mehr Brom, als einer Dibrom-Verbindung entspricht; andererseits läßt der Wasserstoff-Gehalt erkennen, daß ein

$\beta$ -Phthalimido-dibrom-propen,  $C_8H_4O_2:N.C_3H_3Br_2$ ,

nicht ein Phthalimido-dibrompropän,  $C_8H_4O_2:N.C_3H_5Br_2$ , vorliegt.

0.1637 g Sbst.: 0.2285 g  $CO_2$ , 0.0331 g  $H_2O$ . — 0.1652 g Sbst.: 0.1852 g AgBr. — 0.1368 g Sbst.: 0.1542 g AgBr.

<sup>1)</sup> Dagegen werden bei gleicher Behandlung die Säuren  $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_2.CO_2H$ ,  $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_2.COOH$  und  $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.COOH$  in die entsprechenden  $\alpha$ -bromierten Säuren verwandelt (B. 40, 2648 [1907]; 41, 514 [1908], 42, 558 [1909]), verlieren also keinen Kohlenstoff.

$C_{11}H_9NO_2Br_2$ .	Ber. C 38.05,	H 2.59,	Br 46.12.
$C_{11}H_7NO_2Br_2$ .	» » 38.26,	» 2.09,	» 46.37.
	Gef. » 38.07,	» 2.25,	» 47.72, 47.97.

### III. Phthalimido-isobuttersäure gegen Phosphor und stark überschüssiges Brom.

Man läßt zu 5 g Phthalimido-isobuttersäure, die mit 0.4 g rotem Phosphor innig verrieben sind, Brom in großem Überschuß (10 ccm) langsam tropfen, wobei anfangs mit Eis gekühlt wird. Dann erwärmt man langsam auf dem Wasserbade am Luftkühlrohr, wobei Kohlenoxyd neben Bromwasserstoff entweicht. Das Gemisch wird im Ganzen 3—4 Stunden lang auf ca. 80° erhalten. Alsdann schüttelt man das von überschüssigem Brom gefärbte, ölige Produkt unter Eiskühlung mit wäßriger Schwefligsäure, wäscht das nunmehr fast farblose Öl mit Wasser und löst es in der doppelten Menge Alkohol, welcher beim Erkalten einen Brei kurzer, derber, gipsähnlicher Nadeln ergibt, die man aus 15 Tln. Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 106—107°.

0.1807 g Sbst.: 0.2060 g  $CO_2$ , 0.0242 g  $H_2O$ . — 0.1808 g Sbst.: 0.2094 g  $CO_2$ , 0.0249 g  $H_2O$ . — 0.1810 g Sbst.: 0.2404 g AgBr.

$C_{11}H_8Br_3NO_2$ .	Ber. C 30.98,	H 1.88,	Br 56.31.
$C_{11}H_6Br_3NO_2$ .	» » 31.13,	» 1.42,	» 56.59.
	Gef. » 31.10, 31.41,	» 1.50, 1.50,	» 56.52.

Hiernach liegt also ein Tribrom-Derivat nicht des Propyl-phthalimids,  $C_8H_4O_2:N.C_3H_4Br_2 = C_{11}H_8Br_3NO_2$ , sondern eine um  $H_2$ -ärmere Verbindung  $C_{11}H_6Br_3NO_2$  vor, d. h.:

#### $\beta$ -Phthalimido-tribrompropen, $C_8H_4O_2:N.C_3H_3Br_3$ .

Was ihre Konstitution angeht, so ist zunächst durch Hydrolyse ermittelt, daß die Halogenatome nicht im Phthalyl-Rest haften, sondern im  $C_3$ -Komplex, denn wenn man sie mit 100 Tln. Wasser 6 Stunden am Rückflußkühler kocht und die dunkelbraune, Bromwasserstoff enthaltende Lösung im Vakuum eindampft, läßt sich im braunen Rückstand durch Auskochen mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle Phthalsäure nachweisen.

Der Körper kann aber auch ohne Eliminierung der Phthalsäure wie folgt in eine bromfreie Verbindung verwandelt werden, deren Zusammensetzung sich von obiger Formel  $C_{11}H_6Br_3NO_2$  bequem ableiten läßt.

5 g Tribrom-Körper, feingepulvert, werden mit 20 ccm 15-prozentiger Kalilauge und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade unter tüchtigem Schwenken gelinde erhitzt, wobei unter schwacher Rotgelfärbung fast völlige Lösung eintritt; sie wird von etwas Harz abfiltriert,

auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft, mit 15 ccm Wasser verdünnt und unter tüchtigem Schütteln und Kühlung mit rauchender Salzsäure (ca. 3 ccm) so lange versetzt, als sich harzige Partien abscheiden und beim Schütteln zusammenballen; nun filtriert man die hell gewordene Flüssigkeit und fügt allmählich noch etwa 1.5 ccm derselben Säure hinzu, wobei eine hellgelbe, pulverig-krystallinische Fällung (1.4 g) sich abscheidet.

Sie stellt eine Säure dar und kann aus 10 Tln. Alkohol oder 25 Tln. Essigester in kleinen Nadeln erhalten werden, die sich von ca. 135° an schwärzen und gegen 141—144° unter Aufschäumen zersetzen. Auch beim Umkrystallisieren findet partieller Zerfall statt. Nach den Analysen

0.1631 g Sbst.: 0.3359 g CO<sub>2</sub>, 0.0593 g H<sub>2</sub>O. — 0.1541 g Sbst.: 7.8 ccm N (15.5°, 771 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 56.04, H 3.83, N 5.96.

Gef. > 56.15, > 4.06, > 6.02,

ist die Säure gemäß der Gleichung



entstanden.

Beim längeren Schütteln mit ca. 150 Tln. Wasser löst sich die Säure auf; diese Lösung reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung. Sie löst sich leicht in Ammoniak und wird daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden, löst sich auch in Alkalilauge; sie wird schnell von heißem Wasser aufgenommen, das sich sehr bald kaffeebraun färbt und beim Verdunsten eine schwarze Masse zurückläßt. Beim Kochen scheidet sie aus Silberlösung das Metall ab.

Nach der Analyse zweier Salze, in denen das angenommene Krystallwasser wegen ihrer Zersetzlichkeit jedoch nicht bestimmt werden konnte, liegt eine zweibasische Säure vor.

Das Silbersalz, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O, fällt als pulverig-krystallinischer Niederschlag aus, wenn man aus der Lösung der Säure in Ammoniak den Überschub der Base freiwillig verdunsten läßt und Silbernitrat zufügt. Das Silbersalz bräunt sich im Dampfschrank und wurde daher für die Analyse im Exsiccator getrocknet; es verpufft beim Erhitzen.

0.2447 g Sbst.: 0.1472 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O. Ber. Ag 45.38. Gef. Ag 45.30.

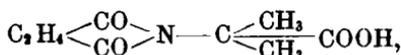
Das Bariumsalz, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub>Ba + 3H<sub>2</sub>O, fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Bariumchlorid in schifförmigen, zu Drusen verwachsenen Krystallen aus; bei 100° getrocknet ergaben:

0.2520 g Sbst.: 0.1395 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3126 g Sbst.: 0.1738 g BaSO<sub>4</sub>.

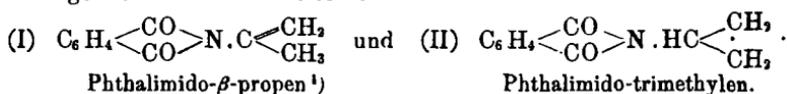
C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub>Ba + 3H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 32.30. Gef. Ba 32.58, 32.72.

Versucht man, sich ein Bild zu machen von der Konstitution des Bromkörpers C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, so ist zunächst zu berücksichtigen, daß

sich aus ihm Phthalsäure abspalten läßt, die Formel also in  $C_8H_4O_2N$ .  $C_3H_5Br_3$  aufzulösen ist. Es kommt nun darauf an, die Gliederung des einwertigen Komplexes  $-C_3H_5Br_3$  aufzuklären, der, wenn wir das Halogen durch Wasserstoff resubstituiert denken,  $=C_3H_5$ , also mit dem Allyl-Rest isomer ist, so daß der Grundsubstanz die Formel  $C_8H_4O_2:N.C_3H_5$  zu erteilen ist. Für diese Formel kommen, wenn man keine Verschiebung des Stickstoffs annimmt, im Hinblick auf die Entstehung des Bromderivates aus der  $\alpha$ -Phthalimido-isobuttersäure,



die folgenden Konstitutionsformeln in Betracht:

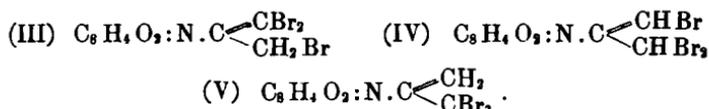


Vielleicht lag also ein Trimethylderivat vor; ich habe daher das früher<sup>2)</sup> beschriebene (II) Phthalimido-trimethylen (0.5 g) vom Schmp. 135—136° mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbade am Luftkühlrohr ca. 3 Stunden lang erwärmt und die nach dem Verdunsten des Broms verbliebene Krystallmasse aus 15 ccm Alkohol umkrystallisiert, wobei farblose Nadeln resultierten, die bei 159° erweichen, bei 162—163° schmelzen und der Brombestimmung zufolge 0.1323 g Sbst.: 0.1739 g AgBr.



tatsächlich ein Tribromderivat darstellen; dies ist also mit dem fraglichen Körper (Schmp. 106—107°) jedenfalls nicht identisch. Ein Beweis gegen die Zugehörigkeit des letzteren zur Trimethylen-Reihe liegt allerdings nicht vor, da die Verteilung der 3 Bromatome auf den Trimethylenring in beiden Körpern verschieden sein könnte.

Legt man andererseits die  $\beta$ -Propen-Formel (I) zugrunde, so kommen für die Tribrom-Verbindung vom Schmp. 106—107° zunächst 3 Formeln in Frage, nämlich



Die letzte (V) dürfte ausscheiden, da die Substanz mit Kali kein Bromoform abspaltet. Es bleiben demnach (III) und (IV) übrig: beide erklären gleich gut den Übergang in eine zweibasische Säure von der

<sup>1)</sup> S. vorher: Schmp. 105—106°; auch die  $\gamma$ -Verbindung (= Allyl-phthalimid, Schmp. 70—71°) und die  $\alpha$ -Verbindung (= Propenyl-phthalimid, Schmp. 150—151°) sind bekannt. B. 44, 1915 [1911].

<sup>2)</sup> B. 44, 1913 [1911].

