

Kupferacetat mit 4 Mol. Ammoniak.

Wasserfreies Kupferacetat addierte, gemäß den Angaben der Literatur, 4 Moleküle Ammoniak; ein ammoniakreicheres Produkt soll nach Horn¹⁾ erst unterhalb -22° beständig sein.

Temp.:	0	24.5	37	44	51	58	65	73	78°.
Druck:	5	45	99	157	237	332	435	617	770 mm.

Kupferoxalat mit 5 Mol. Ammoniak.

Die bereits von Horn beschriebene hellblaue Verbindung zeigt langsamere Druckeinstellung als die anderen Ammine.

Temp.:	7	23.5	33	36°.
Druck:	7	212	528	665 mm.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

76. Paul Freytag: Über einige Abkömmlinge der α -Aminomethyl-essigsäure und α -Amino-diäthyl-essigsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. März 1915.)

In der Reihe der α -Aminoketone der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CRR}_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in welcher R und R_1 Alkyl bedeutet, ist bisher nur das niedrigste Glied $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (V.) durch die Untersuchungen S. Gabriels²⁾ bekannt; es wurde bereitet aus α -Amino-isobuttersäure (I.) auf einem Wege, dessen Verlauf aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

- I. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$; + Phthalsäureanhydrid \rightarrow
- II. $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$; + PCl_5 \rightarrow
- III. $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COCl}$; + C_6H_6 ; AlCl_3 \rightarrow
- IV. $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; + HCl \rightarrow
- V. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Im Nachstehenden beschreibe ich Versuche, zwei homologe Aminosäuren, d. i.:

- α -Amino-diäthyl-essigsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und
 α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$,

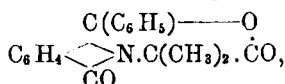
ähnlichen Umsetzungen zu unterwerfen.

Die Reaktionen nahmen im allgemeinen den erwarteten Verlauf. Es sei aber bemerkt, daß eine dem Körper IV entsprechende Ver-

¹⁾ Am. 35, 279 [1906]; 39, 195, 506 [1908].

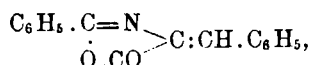
²⁾ B. 44, 60 [1911].

bindung in reinem Zustande aus der diäthylirten Aminosäure nicht zu erzielen war; dagegen ließ sich eine isomere Substanz isolieren, welche nach ihrem Verhalten bei der Spaltung als ein Lacton,



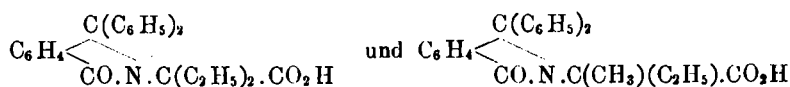
aufzufassen ist.

Derselbe Fünfring, der aus 3 C, O und N besteht, findet sich u. a. in den gelben Lactimiden von E. Erlenmeyer¹⁾, z. B.:



sowie in den von E. Mohr und Th. Geis²⁾ bezw. Fr. Stroschein³⁾ dargestellten Lactamen, z. B. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{N} \\ \dot{\text{O}} \cdot \text{CO} \text{---} \text{C} \text{Me}_2, \end{array}$ die früher als Lactimone⁴⁾ bezeichnet wurden.

Ferner ergab sich, daß die Einwirkung des Benzols und Aluminiumchlorids auf die beiden Phthalimido-säurechloride teilweise auch derartig verläuft, daß ein Sauerstoffatom des Phthalylrestes durch 2 Phenyle ersetzt wird, also Körper der Formeln:



auftreten.

Als Ergebnis der Untersuchung ist also anzusehen, daß Phthalimido-säurechloride der angeführten Art bei der Behandlung nach dem Friedel-Craftsschen Verfahren die Arylgruppe teils am Aminosäure-, teils am Phthalsäurerest aufnehmen.

Schließlich wurde festgestellt, daß die neuen Säurechloride im Gegensatz zu III. selbst im Vakuum bei der Destillation zerfallen unter Bildung von Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und ungesättigten Verbindungen, also eine Zersetzung erleiden, die der Körper III beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck erfährt.

I. Ausgangsmaterial.

Die α -Amino-diäthyl- und α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure wurden nach N. Zelinsky und G. Stadnikoff dargestellt. Sie krystallisieren mit 1 Mol. Wasser, das sie bei 100° verlieren.

¹⁾ E. Erlenmeyer jun., A. 275, 3 [1893]; 307, 70 [1899]; B. 33, 2040 [1900].

²⁾ B. 41, 798 [1908]. ³⁾ B. 42, 2521 [1909]. ⁴⁾ J. pr. [2] 80, 532 [1909].

α -Amino-diäthyl-essigsäure.

2.2981 g Sbst. (nach 6 Stunden): Gef. 2.0196 g. Ber. 2.0206 g.
 1.2372 » » » 8 » » 1.0862 » » 1.0871 »

 α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure.

6.0531 g Sbst. (nach 8 Stunden): Gef. 5.2515 g. Ber. 5.2460 g.
 0.6500 » » » 4 » » 0.5622 » » 0.5633 »

Die Diäthylaminosäure wird in die äquimolekulare Menge geschmolzenen Phthalsäureanhydrids allmählich eingetragen und auf 200° bis zum rubigen Fließen erhitzt. (Bei der α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure genügen 160°.) Man gießt sofort in eine vorgewärmte Schale, beim Erkalten tritt meist Erstarrung zu einer harten, porzellanartigen Masse ein. Bei der Diäthylverbindung mußten jedoch oft erst Kristalle eingemipft und die noch knetbare Masse in dünner Schicht ausgebreitet werden, damit sie erstarrte.

Zur Reingewinnung der Phthalimidosäure wird die Schmelze pulverisiert und mit kaltem Wasser und mit Natriumcarbonat verrieben; eine etwas schleimige, weiße Masse (A) bleibt ungelöst. Aus dem Filtrat fällt man die Säuren mit Chlorwasserstoff aus.

Aus sehr viel Wasser¹⁾ krystallisieren sie in feinen, kurzen Nadeln, die zu federförmigen Büscheln zusammenschießen.

Die Silbersalze beider Säuren sind weiß und krystallinisch, das der Diäthylsäure bräunt sich beim Erhitzen bei 218° und schmilzt unter Zersetzung bei 232°.

Die α -Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure, $C_9H_9O_2:N.C(CH_3)(C_2H_5).COOH$, schmilzt zwischen 141½—143°.

0.1567 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1884 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 769 mm).

$C_{13}H_{13}O_4N$. Ber. C 63.16, H 5.26, N 5.67.

Gef. » 62.97, » 5.44, » 5.81.

0.2642 g Silbersalz: 0.0866 g AgCl.

$C_{13}H_{13}O_4N$ Ag. Ber. Ag 32.8. Gef. Ag 32.78.

α -Phthalimido-diäthyl-essigsäure, $C_9H_9O_2:N.C(C_2H_5)_2.COOH$, schmilzt bei 161—162°.

0.1475 g Sbst.: 0.3468 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.1618 g Sbst.: 7.8 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{14}H_{15}O_4N$. Ber. C 64.37, H 5.75, N 5.36.

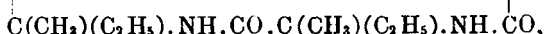
Gef. » 64.13, » 5.95, » 5.43.

Die oben erwähnten in Soda unlöslichen Rückstände (A) betragen etwa 1/10 der angewandten Aminosäuren. Sie können aus wenig Eisessig oder viel Alkohol oder Wasser umkrystallisiert werden und be-

¹⁾ α -Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure löst sich zu etwa 0.9 g bei 100°, 0.29 g bei 22° in 100 ccm Wasser auf.

stehen aus den entsprechenden Diketopiperazinen, die aus 2 Mol Aminosäure unter Austritt von $2\text{H}_2\text{O}$ hervorgehen¹⁾, nämlich:

1. Bis-*gem*-methyl-äthyl-diketopiperazin,

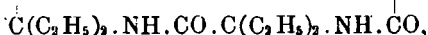


vom Schmp. $340\frac{1}{2}^\circ$, das in Tafeln oder dünnen Nadeln auftritt. 100 ccm Alkohol lösen bei 78° 1.80 g; bei 27° 0.60 g; 100 ccm Wasser bei 100° 0.51 g; bei 27° 0.24 g.

0.1483 g Sbst.: 0.3263 g CO_2 , 0.1195 g H_2O . — 0.1604 g Sbst.: 19.3 ccm N (16° , 770 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 60.61, H 9.09, N 14.14.
Gef. » 60.01, » 9.01, » 14.25.

2. Tetraäthyl-diketopiperazin,



vom Schmp. $346-346\frac{1}{2}^\circ$; pfeilschwanz-ähnliche Krystalle oder spindelförmige Nadeln. Es lösen 100 ccm absoluter Alkohol bei 78° 1.80 g, bei 26° 0.75 g; 100 ccm Wasser bei 100° 0.22 g, bei 26° 0.11 g.

0.1642 g Sbst.: 0.3808 g CO_2 , 0.1438 g H_2O . — 0.1623 g Sbst.: 16.9 ccm N (17° , 766 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.39.
Gef. » 63.36, » 9.8, » 12.21.

II. Darstellung der Säurechloride und ihre Umsetzung mit Benzol.

A. Versuche mit α -Phthalimido-diäthyl-essigsäure.

Zur Überführung in das Chlorid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{COCl}$, werden 10 g scharf getrockneter Säure im Fraktionskolben allmählich mit 8.5 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid gemischt; es entsteht unter Erwärmung und Chlorwasserstoff-Entwicklung eine Lösung. Man vertreibt das Phosphoroxychlorid im kochenden Wasserbade und setzt die Erhitzung im Vakuum solange fort, bis sich das überschüssige Pentachlorid im Ableitungsrohr bzw. in der Vorlage abgesetzt hat. Das zurückbleibende Chlorid krystallisiert allmählich bei starker Abkühlung. Zur Reinigung löst man es in der doppelten Menge trockenem, siedendem Ligroin, aus dem es durch Abkühlung in Eis nach einiger Zeit ausfällt; es wird dann auf Ton abgepreßt und nochmals aus trockenem Ligroin umkrystallisiert.

Das Chlorid bildet farblose Nadeln vom Schmp. $73-75^\circ$.

0.1460 g Sbst.: 0.0724 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. Cl 12.68. Gef. Cl 12.26.

¹⁾ K. W. Rosemund, B. 42, 4470 [1909].

Umsetzungen des Chlorides mit Benzol.

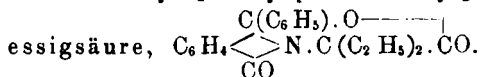
1. α -Phthalimido-diäthyl-acetophenon.

4 g Chlorid werden in 40 ccm trockenem Benzol allmählich mit 4 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und umgeschüttelt, wobei sich die Lösung erwärmt und violettbraun färbt. Am nächsten Tage gibt man Eisstücke, verdünnte Salzsäure und außerdem ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure hinzu. Die Färbung geht durch orange zu ziegelrot über. Das Benzol wird mit Dampf abgeblasen, wobei ein dickes Harz (A) verbleibt.

Zur Abspaltung der Phthalsäure wurde eine Probe des Harzes durch Erwärmen mit 33-prozentiger Kalilauge unter Zusatz von etwas Weingeist in das Kaliumsalz der entsprechenden Phthalaminsäure verwandelt und aus diesem die freie Säure durch Chlorwasserstoff gefällt. Mit starker Salzsäure gekocht geht sie fast vollkommen in Lösung; beim Erkalten und Kühlen mit Eis scheidet sich aus ihr Phthalsäure ab. Das Filtrat gibt eingedampft eine strahlig krystallisierende, leicht zerfließliche Substanz, die das erwartete α -Amino-diäthyl-acetophenon-chlorhydrat, $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)_2.NH_2.HCl$, sein dürfte.

Die wäßrige Lösung gab mit Gold- und Platinchlorid in Wasser und Alkohol leicht lösliche Stäbchen. Mit Natriumpikrat fällt ein schwer lösliches Salz in gelben, schief abgeschnittenen Stäbchen aus. Mit Kalilauge schieden sich Öltröpfchen ab, die besonders in der Wärme deutlich Fettamingeruch verbreiteten und sich mit Dampf abblasen ließen.

Hiernach dürfte also in dem Harz α -Phthalimido-diäthyl-acetophenon enthalten sein, und zwar befindet es sich offenbar in den alkohollöslicheren Anteilen; denn aus den in Alkohol schwerer löslichen Teilen wird die folgende Substanz erhalten.

2. Lacton der Phenyl- $[\alpha$ -oxy-phthalimidyl]-diäthyl-

Das Harz (A) wird zweimal aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei man in etwa 20% Ausbeute 0.9 g weiße, flache Nadeln vom Schmp. 133—134° erhält.

0.1647 g Sbst.: 0.4500 g CO_2 , 0.0883 g H_2O . — 0.1727 g Sbst.: 6.2 ccm N (19°, 760 mm).

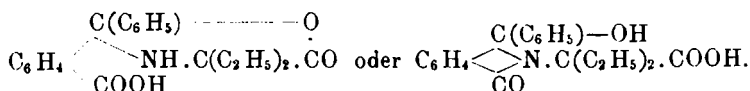
$C_{30}H_{19}O_3N$. Ber. C 74.76, H 5.92, N 4.36.

Gef. » 74.52, » 6.00, » 4.14.

Die Spaltung des Körpers in Benzoyl-benzoesäure und α -Amino-diäthyl-essigsäure kann auf folgenden Wegen ausgeführt werden.

Es wurden 2 g der Substanz mit $1\frac{1}{2}$ ccm 33-prozentiger Kalilauge, 5 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol auf dem Wasserbade einige Minuten gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit zeigt 2 Schichten; die obere, ein in Lauge schwer lösliches Kaliumsalz, wird abgehoben, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt. Als weißliche Emulsion fällt eine Säure aus, die bald erstarrt. Man wäscht sie mit Wasser, löst noch einmal in Ammoniak, filtriert von Spuren ungelöster Substanz ab und fällt von neuem mit Salzsäure. Die zuerst teigig ausfallende Masse wird sofort hart. 0.83 g ergaben, in 5 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, beim Erkalten 0.8 g schief abgeschnittener Plättchen und breiter Stäbchen.

Nach leichter Sinterung gegen 199° schmilzt er bei 201° unter langsamem Perlen. Die vorliegende Säure hat die Formel:



0.1514 g Sbst.: 0.3925 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — 0.1692 g Sbst.: 6.1 ccm N (17° , 752 mm).

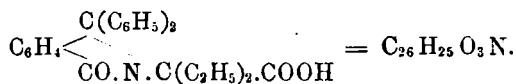
$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 70.76, H 6.24, N 4.13.

Gef. » 70.70, » 6.31, » 4.15.

Diese Säure wird durch zweistündiges Kochen mit 20 Teilen 5-prozentiger Salzsäure zu Benzoyl-benzoesäure und α -Amino-diäthyl-essigsäure hydrolysiert.

Derselbe Erfolg wird auch ohne intermediäre Herstellung der obigen Säure erzielt, wenn man 2 g Lacton in 8 ccm Eisessig mit 6 ccm rauchender Salzsäure im Einschlußrohr 3 Stunden lang auf 138° erhitzt.

3. Diphenyl-phthalimidyl-diäthyl-essigsäure,



10 g α -Phthalimido-diäthyl-essigsäure werden mit 8 g Pentachlorphosphor chloriert, das Chlorid in 60 ccm trockenem Benzol gelöst, allmählich 20 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugegeben und das Ganze in einem Kolben mit Rückflußkühler 2 Stunden auf dem Dampf bade erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig Eiswasser und verdünnte Salzsäure hinzugefügt und das überschüssige Benzol mit Dampf abgeblasen. Das hinterbleibende Harz extrahiert man wiederholt mit heißem, wäßrigen Ammoniak. Aus dem Auszug schlägt Salzsäure 3 g Substanz nieder. Sie kann aus viel verdünntem Alkohol, etwa der 10-fachen Menge Eisessig oder Benzol umkristallisiert werden, ist

leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Essigäther und Ligroin, schwer dagegen in Äther und Petroläther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Körper mit grünlichgelber Farbe gelöst und gleicht hierin dem Phthalophenon. Er bildet regelmäßige, sechsseitige, langgestreckte Krystalle, die bei 254° unter Blasenbildung zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

0.1611 g Subst.: 0.4614 g CO₂, 0.0933 g H₂O. — 0.1822 g Subst.: 5.8 ccm N (22°, 763 mm).

C₂₆H₇₅O₃N. Ber. C 78.16, H 6.31, N 3.51.

Gef. » 78.11, » 6.33, » 3.64.

Beim 3-stündigen Erhitzen von 0.5 g Substanz in je 5 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 140° wurden als Spaltungsprodukte Phthalophenon und α-Amino-diäthyl-essigsäure nachgewiesen.

B. Versuche mit α-Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure.

Die Chlorierung geschah in der üblichen Weise mit Phosphor-pentachlorid. Nach dem Abdestillieren des Oxychlorides blieb ein völlig klarer Sirup zurück, der auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Aus Lösungen in Ligroin fiel er stets als Öl wieder aus; beim Destillieren im Vakuum zersetzte er sich zum allergrößten Teil. Die Analyse ergab:

0.2011 g Subst.: 0.1107 g AgCl.

C₈H₄O₂:N.C(CH₃)(C₂H₅).CO Cl. Ber. Cl 13.35. Gef. Cl 13.61.

Chlorid, aus 10 g Säure bereitet, wurde in 50 ccm Benzol gelöst und 15 g Aluminiumchlorid fein gepulvert allmählich hinzugegeben, dann das Ganze 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Abkühlen gießt man die Flüssigkeit in Eiswasser, gibt Salzsäure hinzu, bläst das Benzol mit Dampf ab und kocht nach Entfernung der salzsauren Flüssigkeit das zurückbleibende Harz mit etwas Wasser, um Phthalimid zu entfernen. Mit gewöhnlichem Alkohol verrieben, ergab das Harz 2.5 g einer krystallinischen, orange gefärbten Masse. Aus Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol umkrystallisiert, bildete sie rhombische Säulen vom Schmp. 283° (S).

Weitere Mengen derselben Substanz wurden aus der alkoholischen Lösung gewonnen, indem man sie zunächst zum Sirup eindunstete, dann durch Krystallisation aus sehr verdünntem Alkohol oder Essigsäure in zwei Fraktionen zerlegte: der zuerst anschließende Anteil besteht aus S; aus der späteren Krystallfraktion wurde ein unter 100° schmelzender Körper (K) isoliert.

Letzterer schießt aus absolutem Alkohol in großen, langgestreckten, sechsseitigen Plättchen vom Schmp. 78—80° an. Nach Spaltung und Analyse war es das erwartete α-Phthalimido-methyl-äthyl-acetophenon, C₈H₄(CO)₂:N.C(CH₃)(C₂H₅).CO.C₆H₅.

0.1269 g Sbst.: 0.3484 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₉H₁₇O₃N. Ber. C 74.23, H 5.58, N 4.56.

Gef. » 74.88, » 5.36, » 4.60.

0.25 g Substanz K wurden in je 2.5 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure im Einschlußrohr 1½ Stunde im Xylolbad erhitzt. Nach dem Abkühlen dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser verrieben und von der Phthalsäure abfiltriert. Das Filtrat bringt man von neuem zur Trockne. Es erstarrt zu einer radialstrahligen, schwach gefärbten Masse und besteht, wie aus der Analyse des Pikrats zu schließen ist, aus α-Amino-methyl-äthyl-acetophenon-chlorhydrat, C₆H₅.CO.C(CH₃)(C₂H₅).NH₂, HCl.

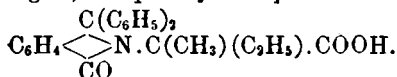
Seine wäßrige Lösung gibt mit Gold- und Platinchlorid in kurzen Stäbchen krystallisierende Salze, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Das Pikrat fällt in gelben, schwer löslichen, prismatischen Stäbchen aus, die meist zu Sternchen angeordnet sind. Es schmilzt bei 193°

0.0431 g Sbst.: 4.0 ccm N (18°, 756 mm).

C₂₅H₂₀O₁₀N₄. Ber. N 10.45. Gef. N 10.69.

Die freie Base bildet Öltröpfchen.

Das Produkt (S) vom Schmp. 283° kann man aus dem Harz einfacher auf Grund seiner Löslichkeit in heißem Ammoniak und seiner Schwerlöslichkeit in Äther gewinnen; es bildet sich anscheinend in größerer Ausbeute, wenn man die Menge des Aluminiumchlorids und die Dauer des Erhitzens (3 Stunden) erhöht. Es konnten alsdann aus 10 g Säure 4.2 g dieses Körpers (S) isoliert werden. Er ist, wie Analyse und Spaltung in Phthalophenon und Aminosäure ergibt, Diphenyl-α-phthalimidyl-methyl-äthyl-essigsäure,



0.1432 g Sbst.: 0.4091 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1748 g Sbst.: 5.2 ccm N (24°, 765 mm).

C₂₅H₂₃O₃N. Ber. C 77.88, H 6.02, N 3.64.

Gef. » 77.91, » 6.21, » 3.38.

Die Säure krystallisiert aus Alkohol in kleinen rhombischen Säulen, aus Benzol in feinen Nadeln, fällt durch Salzsäure aus ihrer Lösung in Ammoniak in kleinen Nadelchen aus, die sich zu Flocken zusammenballen, und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, dagegen schwer in Petroläther und Schwefeläther. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine grüne Lösung.

Sie wird in Phthalophenon und α-Amino-methyl-äthyl-essigsäure gespalten.

III. Zerfall der α -Phthalimido-dialkyl-essigsäure-chloride bei der Destillation.

A. 22 g α -Phthalimido-diäthyl-essigsäure wurden mit 18 g Phosphorpentachlorid bis zur Verflüssigung erwärmt; dann entfernt man im Vakuum bei 100° das Phosphoroxychlorid. Nach Auswechslung der Vorlage wird das Produkt im Vakuum vorsichtig über freier Flamme weiter erhitzt: es tritt eine energische Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Ist die Reaktion beendet, so bleibt ein gelbgrünes Öl zurück, das man überdestilliert. In der Vorlage erstarrt es schnell zu einer schwach gelblichen, krystallinischen Masse (17.5 g). Der Körper ist außer in Wasser in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und schießt aus viel Wasser oder aus der 5-fachen Menge gewöhnlichen Alkohols oder 50-proz. Essigsäure in Nadeln an. Mit Wasserdampf destilliert¹⁾ bildet er fettglänzende, borsäure-ähnliche Schüppchen; sie schmelzen bei 83° zu einer gelbgrünen Flüssigkeit, sind flüchtig, haben einen eigenartigen, betäubenden Geruch. Sie sind γ -Phthalimido-penten, $C_8H_4O_2:N.C(C_2H_5):CH.CH_3$.

0.1519 g Sbst.: 0.4049 g CO_2 , 0.0861 g H_2O . — 0.1447 g Sbst.: 0.3865 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . — 0.1547 g Sbst.: 0.4117 g CO_2 , 0.0860 g H_2O . — 0.1277 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. C 72.52, H 6.09, N 6.51.
Gef. » 72.70, 72.85, 72.58, » 6.34, 6.02, 6.22, » 6.52.

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird die Verbindung in Phthalimid und Diäthylketon gespalten, das am Siedepunkt und durch Analyse erkannt wurde.

B. In derselben Weise wie aus der Diäthylverbindung wurde aus α -Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäurechlorid ein ungesättigter Körper gewonnen, nur mußte bei seiner Herstellung die Zersetzung im Vakuum langsamer geleitet oder zweckmäßiger bei gewöhnlichem Druck vorgenommen werden. Unter 16 mm Druck bei 215° überdestilliert erstarrte er krystallinisch und wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. In Aussehen und Verhalten gleicht er völlig seinem Homologen. Er schmilzt bei 90°, hat die Formel $C_{12}H_{11}O_2N$, ist also β -Phthalimido-buten, $C_8H_4O_2:N.C(CH_3):CH.CH_3$, oder $C_8H_4O_2:N.C(C_2H_5):CH_2$.

0.1206 g Sbst.: 0.3172 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.1734 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N$. Ber. C 71.61, H 5.51, N 6.97.
Gef. » 71.73, » 5.70, » 6.96.

¹⁾ Im Destillationskolben scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die aus dem Anhydrid der Aminosäure, $[C_8H_4O_2:N.C(C_2H_5)_2.CO]_2O$ (Pfähler, B. 46, 1706 [1913], bestehen.

Wird zu γ -Phthalimido-penten, $C_8H_4O_2:N.C(C_2H_5):CH.CH_3$, in Chloroform unter Eiskühlung Brom gegeben, so tritt augenblicklich Entfärbung ein. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuumexsiccator hinterbleibt eine harte, krystallinische Masse, die sich leicht in Benzol, Ligroin, Alkohol, Eisessig und Petroläther löst. Beim Umkrystallisieren wird jedoch stets Bromwasserstoff, offenbar durch Gegenwart von Spuren Wasser, abgespalten; alsdann tritt weitere Zersetzung ein, und man erhält als Rückstand Phthalimid, indem gleichzeitig der zu Tränen reizende Geruch bromierter Ketone auftritt. Eine Reindarstellung des Produkts mißglückte.

Bei der zweiten Verbindung, β -Phthalimido-buten, wurde die Menge des addierten Broms genauer bestimmt; auch gelang es, mehrere Derivate zu isolieren.

0.2220 g Substanz wurden in Chloroform mit einigen Kubikzentimetern Jodkaliumlösung versetzt und Bromwasser bestimmten Gehalts solange hinzufließen gelassen, bis sich bleibend Jod abschied, das mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitriert wurde. Das verbrauchte Brom entsprach einer Menge von 21.82 ccm Thiosulfatlösung, während sich für 2 Atome Brom 22.08 ccm berechnen.

Es war also ein Dibromkörper entstanden.

Zur Isolierung des Dibromkörpers wurde 1 g ungesättigter Verbindung in 5 ccm trockenem Benzol mit 1 Mol. Brom in Benzol versetzt und die farblos gewordene Mischung im Vakuum ohne Erwärmung verdunstet. Die hinterbliebene Krystallkruste schießt aus 20 ccm trockenem Ligroin in glänzenden Blättchen vom Schmp. 77—78° an, die aus β -Phthalimido-dibrom-butan, $C_8H_4O_2:N.CBr(C_2H_5).CH_2Br$ oder $C_8H_4O_2:N.CBr(CH_3).CHBr.CH_3$, bestehen.

0.1341 g Sbst. (im Vakuum über Schwefelsäure getr.): 0.1395 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_2NBr_2$. Ber. Br 44.3. Gef. Br 44.27.

Über den Schmelzpunkt auf 100° im Vakuum erhitzt, spaltet die Substanz Bromwasserstoff ab. Dann wird über freier Flamme weiter destilliert, wobei ein farbloses Öl übergeht, das bald krystallinisch erstarrt. Das Produkt ist ein Gemisch, das auf dem Wasserbade nur zum Teil schmilzt. Durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther konnte jedoch nur ein Anteil rein und in genügender Menge gewonnen werden. Dieser bildet schief abgeschnittene Stäbchen und schmilzt bei 92—93°, während der Schmelzpunkt des anderen über 130° liegt. Die Analyse des ersteren stimmt auf β -Phthalimido-brom-buten, $C_8H_4O_2:N.C_4H_6Br$.

0.1481 g Sbst.: 0.0993 g AgBr.

$C_{12}H_{10}O_2NBr$. Ber. Br 28.55. Gef. Br 28.53.