

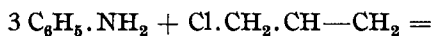
### 269. Tomokichi Fukagawa: Die Einwirkung von Epichlorhydrin und [Chlor-oxy-propyl]-phthalimid auf $\alpha$ -Picolin und Anilin.

[Aus d. Physiol.-chem. Institut d. medizin. Fakultät zu Nagasaki.]

(Eingegangen am 8. Juni 1935.)

Analog der Kondensation des Bromäthyl- und Brompropyl-phthalimids mit Pyridin<sup>1)</sup> habe ich vor einigen Jahren das Verhalten des [Chlor-oxy-propyl]-phthalimids gegen Pyridin, Chinolin und Iso-chinolin studiert. Es ist dabei festgestellt worden, daß lediglich Additionsprodukte entstehen, aus denen durch Abspaltung des Phthallylrestes primär-quartäre Basen hervorgehen<sup>2)</sup>. Ähnliche Reaktionen haben Seshadri<sup>3)</sup> und Baldwin<sup>4)</sup> in ihren Abhandlungen von einigen Aminoalkyl-chinolinsalzen angegeben. Es war hiernach zu erwarten, daß man, ausgehend vom  $\alpha$ -Picolin, in analoger Weise zum salzsauren [ $\gamma$ -Amino- $\beta$ -oxy-propyl]-picolylium-chlorid gelangen würde. Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt.

Nachdem die Reaktion zwischen Glycerin resp. dessen Chlorderivaten und aromatischen Basen schon wiederholt beschrieben worden ist, durfte man erwarten, daß das Epichlorhydrin und [Chlor-oxy-propyl]-phthalimid sich gegen aromatische Basen in gleicher Weise wie das Glycerin verhalten. Nach J. v. Hoermann<sup>5)</sup> reagiert Epichlorhydrin mit Anilin schon in der Kälte. Das Reaktionsprodukt wurde nicht näher charakterisiert. Später konnte A. Fouconnier<sup>6)</sup> durch Erhitzen von Anilin und Epichlorhydrin eine Verbindung darstellen, die er als *N, N'*-Diphenyl- $\beta$ -oxy-propylendiamin bezeichnet und deren Bildung nach der Gleichung:



erfolgen soll. Cohn und Friedländer<sup>7)</sup> fanden, daß sich Glycerin-Derivate der aromatischen Basen leicht erhalten lassen, wenn man Epichlorhydrin unter etwas abweichenden Bedingungen einwirken läßt.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tomita gelangte ich auf dem folgenden Wege zum *N, N, N'*-Triphenyl- $\beta$ -oxy-propylendiamin: Ich ließ auf Anilin  $\frac{1}{3}$  Mol. Epichlorhydrin in der Wärme einwirken. Nach einigen Minuten fand eine lebhafte Reaktion unter Rauchbildung statt, und ich erhielt die Verbindung,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CH}_2\text{.CH(OH).CH}_2\text{.N(C}_6\text{H}_5)_2$ . Die Reaktion nimmt einen ziemlich verwickelten Verlauf, da drei Umsetzungen nebeneinander verlaufen:

1) S. Gabriel, B. **53**, 1985 [1920]; M. Boese, B. **53**, 1994 [1920].

2) T. Fukagawa, Ztschr. physiol. Chem. **201**, 40 [1931].

3) T. R. Seshadri, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2952.

4) A. W. Baldwin, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2959.

5) J. v. Hoermann, B. **15**, 1542 [1882].

6) A. Fouconnier, Compt. rend. Acad. Sciences **106**, 605; Compt. rend. Acad. Sciences **107**, 250 [1888].

7) Cohn u. Friedländer, B. **37**, 3035 [1904].

- $$1) \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\underset{\text{O}}{\text{CH}}\text{—CH}_2 + \text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 =$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl},$$
- $$2) \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl},$$
- $$3) \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl} =$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}.$$

In analoger Weise läßt sich das Anilin mit [Chlor-oxy-propyl]-phthalimid kondensieren, wenn man beide Verbindungen in monomolekularem Verhältnis in gelinder Wärme vermischt und bei Zimmertemperatur 5—6 Stdn. stehen läßt. Das entstandene Produkt liefert, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, schwach gelbe Nadeln, die bei 145—146° schmelzen.

### Beschreibung der Versuche.

#### I) [Chlor-oxy-propyl]-phthalimid und $\alpha$ -Picolin.

23 g [Chlor-oxy-propyl]-phthalimid und 9 ccm  $\alpha$ -Picolin geben beim Erwärmen auf 100° zunächst eine klare Lösung, die später zu erstarren beginnt und schließlich völlig fest ist. Nach 5-stdg. Erhitzen wird die krystallinische Masse mit Äther gewaschen. Das Produkt ist nicht in Äther, aber leicht in heißem Wasser löslich und krystallisiert aus Wasser in großen Aggregaten, die bei 123—124° schmelzen. Sie sind  $\gamma$ -Phthalimid- $\beta$ -oxy-propyl- $\alpha$ -picolyliumchlorid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)$ .

Cl

0.1321 g Sbst.: 0.2998 g  $\text{CO}_2$ , 0.0625 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3937 g Sbst.: 11.15 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$  (332.6). Ber. C 61.33, H 5.16, Cl 10.67  
 Gef. „ 61.89, „ 5.29, „ 10.05.

Das Pikrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , scheidet sich auf Zusatz von heißer Pikrinsäure-Lösung beim Erkalten in feinen Nadeln vom Schmp. 205—207° ab.

0.1178 g Sbst.: 13.5 ccm N (18.2°, 757 mm).  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{N}_6$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.10.

Das entsprechende Chloroplatinat,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ , bildet orangerote, schwerlösliche Nadeln und schmilzt gegen 225° unt. Zers.

0.2757 g Sbst.: 0.0538 g Pt.  
 $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_4\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 19.47. Gef. Pt 19.51.

Zur Abspaltung des Phthalylrestes kocht man das Chlorid  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$  mit der 5-fachen Menge 20-proz. Salzsäure 5 Stdn. am Rückfluß-Kühler, filtriert nach dem Erkalten und dampft das Filtrat ein. Der erstarrte Rückstand liefert aus siedendem Alkohol schöne Krystalle, die bei 165—166° schmelzen. Das Salz ist salzsaures [ $\gamma$ -Amino- $\beta$ -oxy-propyl]- $\alpha$ -picolyliumchlorid,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{:N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ , HCl.

Cl

0.5116 g Sbst.: 42.50 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .  
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Cl}_2$  (239). Ber. Cl 29.70. Gef. Cl 29.46.

#### II) Epichlorhydrin und Anilin.

Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von 30 g Anilin mit 10 g Epichlorhydrin tritt sehr bald heftige Reaktion unter Rauchbildung ein. Das Reaktionsprodukt wird in Pyridin heiß gelöst und mit absol. Alkohol gefällt. Nach

mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wird es in Form von mikroskopischen Krystallen erhalten. Diese Substanz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Chloroform und Pyridin löslich. Die aus heißem Benzol umkrystallisierte Verbindung schmilzt bei 350° unt. Zers. Die Analyse stimmt auf *N, N'*-Triphenyl- $\beta$ -oxy-propylendiamin.

0.1247, 0.1386 g Subst.: 0.3597 g, 0.4006 g CO<sub>2</sub>, 0.0795 g, 0.0877 g H<sub>2</sub>O. — 0.0823 g, 0.0947 g Subst.: 6.63 ccm N (16°, 758 mm), 7.41 ccm N (15°, 760 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 79.19, H 6.98, N 8.79,  
Gef. „, 78.66, 78.83, „, 7.13, 7.08, „, 9.32, 9.12.

### III) [Chlor-oxy-propyl]-phthalimid und Anilin.

23 g [Chlor-oxy-propyl]-phthalimid werden in 9.3 g Anilin eingeschüttet und bei Zimmertemperatur 5—6 Stdn. stehen gelassen. Alsdann scheiden sich feine Krystalle aus der braunen Flüssigkeit aus, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bei 145° schmelzen.

0.1431 g, 0.0395 g Subst.: 0.3617 g, 0.1001 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g, 0.0185 g H<sub>2</sub>O. — 0.0428 g, 0.0657 g Subst.: 3.4 ccm N (16°, 762 mm), 5.25 ccm N (16°, 761 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (296). Ber. C 68.92, H 5.41, N 9.46,  
Gef. „, 68.93, 69.10, „, 5.67, 5.24, „, 9.30, 9.29.

Nach den Analysen ist dem Körper die folgende Konstitution zuzuschreiben: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

## 270. K. v. Auwers: *Physikalische Konstanten und Konfiguration der raum-isomeren Iso-eugenole.*

(Eingegangen am 22. Juni 1935.)

Vor einigen Jahren berichteten Boedecker und Volk<sup>1)</sup> über die Zerlegung des gewöhnlichen Iso-eugenols in seine stereoisomeren Formen, und etwas später teilte Junge<sup>2)</sup> mit, daß ihm das Gleiche gelungen sei. Übereinstimmend erhielten die genannten Autoren das eine Isomere als festen Körper, für den sie den Schmp. 30—33° (Boedecker und Volk) bzw. 34° (Junge) fanden. Die andere Form blieb, wie das gewöhnliche Iso-eugenol, ein Öl. Nach den Feststellungen von Boedecker und Volk tritt dieser Unterschied auch bei den Derivaten hervor, denn der Methyläther der festen Form schmilzt bei 16—17° und ihr Acetat bei 79°, während die entsprechenden Abkömmlinge des Isomeren, wie dieses, flüssig sind.

Nach Analogien wurde der feste Körper als *trans*-Form (I), der flüssige als *cis*-Form (II) aufgefaßt. Ob diese, durch die Schmelzpunkte begründete,



Verteilung der Formeln zutreffend ist, erscheint nicht unbedingt sicher, da bei Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten Ausnahmen vorkommen können, Obwohl kein direkter Anlaß vorlag, die Richtigkeit der Angaben über die sonstigen Konstanten der beiden Isomeren irgendwie zu bezweifeln, war es

<sup>1)</sup> B. 64, 61 [1931].

<sup>2)</sup> C. 1932, II 2818.