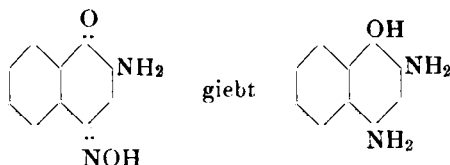


Fände dieser Austausch der in 2 befindlichen Aminogruppe gegen Hydroxyl nicht statt, so müsste das noch unbekannte 1.2-Diamino-4-naphtol erhalten werden, was bisher leider nicht gelungen ist.

Entspräche endlich das vorstehend beschriebene Oxim des 2-Amino-1.4-naphtochinons der zweiten theoretisch möglichen Formel, so wäre eine Verwandlung in 1-Amino-2.4-dioxynaphtalin ein Ding der Unmöglichkeit. Dieses zweite theoretisch mögliche Oxim kann durch Reduction nur in das lange bekannte 2.4-Diamino-1-naphtol übergehen, wie es übrigens schon früher<sup>1)</sup> für sein Acetylderivat bewiesen worden ist.



Die oben angenommene Formel für das in alkalischer Lösung gebildete Oxim ist demnach ebenfalls sicher bewiesen.

Die Versuche über Oximierung von Chinonen werden fortgesetzt und auf die Oxychinone der Benzolreihe ausgedehnt werden. Dabei ist beabsichtigt, auch die Oximierung der Oxychinone in saurer Lösung, worüber sich einige, zum Theil unrichtige Angaben in der Litteratur befinden, einem wiederholten Studium zu unterwerfen.

Genf, im Mai 1896. Universitäts-Laboratorium.

## 259. A. Luchmann: Beiträge zur Kenntniss der halogenisirten Amine der Fettreihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Der Plan der vorliegenden Untersuchung, die auf Anregung des Hrn. Prof. S. Gabriel unternommen worden ist, war der, ausgehend von der  $\alpha$ -Brombuttersäure zum  $\alpha$ -Phenoxybutyronitril,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CN}$  und durch Reduction desselben mittels Alkohol und Natrium zu einem  $\beta$ -Phenoxybutylamin,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{NH}_2$  und nach Einwirkung von Halogenwasserstoff auf letzteres zu einem  $\beta$ -Halogenbutylamin,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHXCH}_2\text{NH}_2$ , zu gelangen. Das negative Ergebniss der Reduktionsversuche, das bereits an anderer Stelle<sup>2)</sup> erwähnt wurde, scheint, wie das analoge Verhalten des  $\alpha$ -Phenoxyacetonitrils wahr-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3346.

<sup>2)</sup> S. Gabriel und Th. Posner, diese Berichte 27, 3510.

scheinlich macht, durch die  $\alpha$ -Stellung der Phenoxygruppe bedingt zu sein, zumal sich ein in  $\beta$ -Stellung äthoxylirtes Nitril, das längst bekannte Allylcyanidalkoholat,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CN}$ , leicht zum  $\gamma$ -Äthoxybutylamin,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , reduciren liess.

#### 1. Darstellung des $\alpha$ -Phenoxybutyronitrils.

12 g Natrium werden allmählich in 200 g Phenol bei  $125^\circ$  eingetragen und zu dem entstehenden Krystallbrei, noch ehe er ganz erstarrt, 100 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester in einer Portion unter Umschütteln zugegeben. Sogleich beginnt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung Bromnatrium sich in reichlicher Menge abzuscheiden. Man erhitzt dann zur völligen Beendigung der Reaction noch eine Stunde auf  $130^\circ$ , wobei auf genaueste Innehaltung der Temperatur zu achten ist.

Der entstandene  $\alpha$ -Phenoxybuttersäureäthylester,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , wird mit Wasser und Natronlauge gewaschen, mit Aether aufgenommen und fractionirt, wobei er zwischen  $250-251^\circ$  unter einem Druck von 748 mm übergeht. Er besitzt einen schwach aromatischen Geruch, ist wasserklar, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Bei  $24.5^\circ$  hat er das spezifische Gewicht 1.0388. Ausbeute 68 g (= 65 pCt. d. Theorie).

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ .

Procente: C 69.23, H 7.69.

Gef.       »       » 68.87,   » 7.83.

Die durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali erhaltene  $\alpha$ -Phenoxybuttersäure ist in vielem heissen Wasser löslich, fast unlöslich in kaltem; in den übrigen Lösungsmitteln ist sie schon in der Kälte leicht löslich, ein wenig schwerer nur in Ligroin. Aus der gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt sie bei nicht zu schnellem Erkalten in geruchlosen, farblosen, glasglänzenden, zolllangen Nadeln.

Sie erweicht bei  $96^\circ$  und schmilzt bei  $99^\circ$  und ist nicht unzer setzt destillirbar; beim Erhitzen auf  $180^\circ$  wird sie unter Abscheidung von Phenol zersetzt. Mit Wasserdämpfen ist sie in geringem Maasse flüchtig.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

Procente: C 66.67, H 6.67.

Gef.       »       » 66.66,   » 6.79.

Isomer mit dieser Verbindung ist die von Lohmann<sup>1)</sup> durch Verseifung des  $\gamma$ -Phenoxypropylcyanids erhaltene  $\gamma$ -Phenoxybuttersäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , welche sich von der vorstehenden durch ihren bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt ( $60^\circ$ ) und ihre völlige Unlöslichkeit in Wasser unterscheidet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2641.

Das Ammoniumsalz der Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus der gesättigten wässrigen Lösung in feinen seideglänzenden Nadelchen.

Das Silbersalz fällt als weisser käsiger Niederschlag; es ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ein wenig schwerer löslich; es schmilzt nach vorangegangenen Sintern bei  $202^{\circ}$  unter Zersetzung; am Licht zersetzt es sich sehr bald unter Abscheidung von metallischem Silber.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}O_3Ag$ .

Procente: Ag 37.63.

Gef. » » 37.68.

Das  $\alpha$ -Phenoxybutyrylchlorid,  $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)COCl$ , wie üblich bereitet, zersetzt sich augenblicklich mit Wasser und ist selbst im stark luftverdünnten Raum (20 mm) nicht unzersetzt destillirbar; es wurde daher nicht analysirt.

Aus dem Säurechlorid entsteht das  $\alpha$ -Phenoxybutyramid,  $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CONH_2$ , durch verdünntes Ammoniak in fast quantitativer Ausbeute. Bei den Versuchen, das Amid direct aus dem Ester der Phenoxybuttersäure durch Einwirkung von Ammoniak zu gewinnen, wurden nur geringe Mengen erhalten.

Das Amid ist sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, nicht jedoch in Wasser; es krystallisirt aus viel heissem Wasser in langen farblosen Nadeln, die bei  $111^{\circ}$  schmelzen und sich schon bei  $100^{\circ}$  in geringem Maasse verflüchtigen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}O_2N$ .

Procente: C 67.04, H 7.26, N 7.82.

Gef. » » 66.98, » 7.58, » 7.65.

Erhitzt man das Amid mit Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentasulfid, so werden nur harzige Producte erhalten, dagegen gewinnt man mittels des Phosphorpentachlorids in guter Ausbeute das entsprechende Nitril <sup>1)</sup>. Der Versuch verläuft folgendermaassen:

10 g des gut getrockneten und gepulverten Säureamids werden im Destillirkolben, mit 12 g Phosphorpentachlorid gemischt, bis zum Aufhören der Entwicklung von Salzsäuregas und der Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids erhitzt; dann wird abdestillirt und das zwischen  $200$ — $240^{\circ}$  übergehende Oel aufgefangen. Der im Kolben verbleibende Rückstand besteht zum grössten Theile aus unangegriffenem Ausgangsmaterial, welches bei erneuter Behandlung mit Chlorphosphor eine weitere Menge von Nitril bildet. Das so er-

<sup>1)</sup> Die vielfach mit Erfolg benutzte Methode der Darstellung von Nitrilen durch Destillation der freien Säure mit Bleirhodanid konnte im vorliegenden Falle keine Anwendung finden, da die  $\alpha$ -Phenoxybuttersäure nicht unzersetzt destillirbar ist.

haltene Destillat ist indessen noch nicht rein, sondern enthält noch etwas unverändert übergegangenes Säureamid gelöst. Es wird daher nochmals mit einer geringen Menge Phosphorpentachlorid erhitzt und jetzt destillirt fast reines  $\alpha$ -Phenoxybutyronitril,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CN}$ , über.

Dasselbe wird mit verdünnter Sodalösung von Phosphoroxchlorid befreit, mit Aether ausgezogen und fractionirt.

Es stellt eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die bei  $228-230^\circ$  unter einem Druck von 748 mm siedet. Ausbeute: ca. 5 g.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$ .

Procente: C 74.53, H 6.83, N 8.70.

Gef. » » 74.17, » 6.83, » 9.00.

Die Verbindung ist isomer mit  $\gamma$ -Phenoxybutyronitril<sup>1)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , vom Siedepunkt  $287-289^\circ$  bei 765 mm und Schmp.  $45-46^\circ$ .

## 2. Reduktionsversuch mit $\alpha$ -Phenoxybutyronitril.

Bei der Reduction des  $\alpha$ -Phenoxybutyronitrils wurde die Bildung eines  $\beta$ -Phenoxybutylamins erwartet.

Zu dem Zweck wurden 3 g des Nitrils in 75 ccm absolutem Alkohol gelöst und 6 g Natriumscheiben in 3 Portionen hinzugegeben. Alsbald entwich in grossen Mengen Ammoniak, während selbst Spuren von Amin nicht isolirt werden konnten. Im Reactionsproduct fand sich reichlich  $\alpha$ -Phenoxybuttersäure. Das Nitril ist also, ohne eine Reduction zu erleiden, durch das Natriumalkoholat einfach verseift worden.

Da sich nun, wie bekannt, in einzelnen Fällen, wo eine Reduction der Nitrile nicht gelang, die Thiamide der Reaction zugänglich erwiesen haben, so wurde zunächst das

$\alpha$ -Phenoxybutyrothiamid,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CSNH}_2$ , dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die ammoniakalisch-alkoholische Lösung des Nitrils.

Dabei bildet sich ein Krystallbrei, den man entweder 12 Stunden in der Kälte stehen lässt oder im Einschlussrohr eine Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt; alsdann ist alles Nitril in Thiamid übergeführt.

Das Thiamid ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Aether wie in kaltem Wasser. Es krystallisirt aus sehr vielem heissen Wasser in schönen glasglänzenden zolllangen Nadeln, die sich schon bei  $100^\circ$  ein wenig verflüchtigen und bei  $127^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OSN}$ .

Procente: C 61.54, H 6.67, S 16.41.

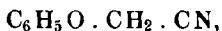
Gef. » » 61.27, » 6.76, » 16.54.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2640 und 3231.

Wurde das Thiamid der Reduction mit Alkohol und Natrium unterworfen, so zeigte sich der gleiche Verlauf wie bei dem Nitril; es wurde auch hier unter Abspaltung von Ammoniak die freie Säure zurückgebildet.

Im Gegensatz zu diesen erfolglosen Reductionsversuchen geht bei ähnlich gebauten Verbindungen, wie dem  $\gamma$ -Phenoxybutyronitril <sup>1)</sup>, dem  $\delta$ -Phenoxyvaleronitril <sup>2)</sup> etc. die Reduction mit Natrium und Alkohol in glatter Weise vor sich, und es war deshalb der hier beobachtete Misserfolg wohl nur dem Umstand zuzuschreiben, dass die Phenoxygruppe an demselben Kohlenstoffatom haftet, welches die zu reducirende Cyangruppe trägt.

Um diese Annahme zu prüfen, unterwarf ich die einfachste derartige Verbindung, das Phenoxyacetonitril <sup>3)</sup>,



der gleichen Reaction.

3 g dieses Nitrils wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 8 g Natrium behandelt. In der That war auch in diesem Falle lediglich Ammoniak und  $\alpha$ -Phenoxyessigsäure, aber kein Amin zu beobachten.

Hiernach scheint es zweifellos, dass die  $\alpha$ -Stellung der Phenoxygruppe eine Reduction des Nitrils zum primären Amin nicht gestattet.

### 3. Reduction des Allylcyanidalkoholats.

Da nun, wie bereits erwähnt, die entsprechenden  $\gamma$ - und  $\delta$ -Verbindungen mit Leichtigkeit zu Aminen reducirt werden, so drängte sich die Frage auf, wie sich die in der  $\beta$ -Stellung substituirten Nitrile gegen nasc. Wasserstoff verhalten würden.

Um zu einem  $\beta$ -Phoxynitril zu gelangen, erscheint es am bequemsten, eine  $\beta$ -Halogenfettsäure mit Natriumphenolat umzusetzen und die so gewonnene Phoxysäure in das Nitril überzuführen. Wegen der grossen Neigung der  $\beta$ -Halogenfettsäuren, in ungesättigte Säuren überzugehen, missglückte jedoch die Darstellung einer solchen  $\beta$ -Phenoxyverbindung.

Als ich nämlich Phenolnatrium auf  $\beta$ -Jodpropionsäureester einwirken liess, resultirte fast ausschliesslich ein niedrigsiedendes (90—100°) durch Bromaufnahme sich als ungesättigt erweisendes Product, wahrscheinlich Acrylsäureester <sup>4)</sup> (Sdp. 101—102°).

Da ich nun keinen anderen Weg fand,  $\beta$ -Phoxysäuren resp. deren Nitrile zu bereiten und auch in der Literatur keine Angaben

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte **24**, 3231.

<sup>2)</sup> Gabriel, diese Berichte **25**, 415 ff.

<sup>3)</sup> Pietro Giacosa, Journ. f. prakt. Chem. **19**, 396.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **167**, 248 und **221**, 80.

über solche Verbindungen vorliegen, so benutzte ich zu den folgenden Versuchen statt einer  $\beta$ -Phenoxyverbindung eine  $\beta$ -Aethoxyverbindung, nämlich das von Claus <sup>1)</sup> beschriebene Allylcyanidalkoholat  $C_3H_5CN \cdot C_2H_5O$ , das nach den Angaben Pinner's <sup>2)</sup> ein  $\beta$ -Aethoxybutyronitril  $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CN$  darstellt.

Dieser Körper, welcher zuerst aus Allyljodid und Cyankalium <sup>3)</sup> durch zehnstündiges Kochen der alkoholischen Lösung im Wasserbad gewonnen wurde, entsteht in besserer Ausbeute aus Allylchlorid nach den Angaben Pinner's <sup>4)</sup>.

Die Reduction des Nitrils verläuft folgendermaassen:

Zu 15 g des Nitrils in 400 ccm absolutem Alkohol fügt man allmählich 30 g Natrium ( $2\frac{1}{2}$  mal so viel, als der Reaktionsgleichung entspricht). Ist alles Natrium gelöst, so wird durch den entstandenen Krystallbrei Wasserdampf geleitet, wobei zuerst der Alkohol und dann die neue Base übergeht, welche in titrierter Salzsäure (ca. 132 ccm normal) aufgefangen wird.

Aus dem Destillat wird zunächst der Alkohol verjagt und dann der Rückstand auf dem Wasserbade in einer Schale eingedampft wobei ein salzsaures Salz als eine äusserst hygroskopische Krystallmasse hinterbleibt. Hieraus wird durch starke Kalilauge die Base freigemacht und nach etwa zehnstündigem Trocknen mit festem Aetzkali fractionirt. 50 g des Nitrils geben etwa 30 g reines Amin.

Die freie Base,



ist leicht flüchtig und bildet an der Luft, indem sie begierig Wasser anzieht, weisse Nebel. Sie siedet bei  $145\text{--}146^\circ$  unter 748 mm und hat bei  $19^\circ$  das specifische Gewicht 0.8468.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{15}ON$ .

Procente: C 61.54, H 12.82, N 11.97.

Gef.        »        » 60.71, » 13.12, » 12.08.

Das Chloroplatinat,  $(C_6H_{15}ON) \cdot H_2PtCl_6$ , fällt aus alkoholischer Lösung als orangefarbiger Niederschlag und schmilzt bei  $192^\circ$  unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_{15}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 30.23.

Gef.        »        » 30.39.

Die gleiche Verbindung hat, wie durch die übereinstimmenden Eigenschaften und Schmelzpunkte der Salze und anderer Derivate

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 131, 58.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 12, 2053. Dass diese Constitutionsformel in der That zutreffend ist, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden

<sup>3)</sup> Claus, Ann. d. Chem. 131, 58.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 12, 2053.

nachgewiesen wurde, S. Bookman<sup>1)</sup> merkwürdiger Weise aus dem  $\gamma$ -Chlorbutyronitril,  $\text{Cl CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CN}$ , statt des erwarteten  $\delta$ -Aethoxybutylamins, durch Behandeln mit Natrium und Alkohol erhalten.

Die  $\gamma$ -Stellung der Aethoxylgruppe in dem vorliegenden Amin kann nicht ohne weiteres als erwiesen angesehen werden, da Pinner<sup>2)</sup> für seine Annahme, das Allylcyanidalkoholat sei ein  $\beta$ -Aethoxybutyronitril,  $\text{CH}_3 \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \text{CN}$ , Beweise nicht beibringt. Es blieb deshalb zunächst noch ungewiss, ob diese aus dem Allylchlorid,  $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 \text{Cl}$ , bei seinem Uebergang in das Allylcyanid<sup>3)</sup>,  $\text{CH}_3 . \text{CH} : \text{CH} : \text{CN}$ , unter Aufnahme von Alkohol entstehende Verbindung das Aethoxyl in  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung enthält, und ob demnach durch Reduction derselben ein  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Aethoxybutylamin entsteht.

Diese Frage liess sich mit Leichtigkeit entscheiden. Führt man das Aethoxybutylamin durch Einwirkung von Salzsäure in Chlorbutylamin über, so muss dieses, wenn es das Chloratom in der  $\delta$ -Stellung enthält, durch Einwirkung von Alkali leicht in Pyrrolidin<sup>4)</sup> übergehen. Dies geschieht indessen nicht<sup>5)</sup>; folglich liegt nicht  $\delta$ -Chlor- und mithin auch nicht  $\delta$ -Aethoxybutylamin vor.

Ferner ist vor Kurzem<sup>6)</sup> das  $\beta$ -Aethoxybutylamin aus dem Aethylchloräthyläther<sup>7)</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_5 \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \text{Cl}$ , durch Erhitzen mit Ammoniak erhalten worden, welches sich von dem vorliegenden als verschieden<sup>8)</sup> erweist, mithin ist auch die  $\beta$ -Stellung der Aethoxylgruppe ausgeschlossen, und das aus dem Allylcyanidalkoholat erhaltene Amin kann also nur ein

$\gamma$ -Aethoxybutylamin,  $\text{CH}_3 \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2$ , darstellen. Hiernach wird auch die Annahme Pinner's bestätigt, dass das Allylcyanidalkoholat als  $\beta$ -Aethoxybutyronitril aufzufassen ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3120.

<sup>2)</sup> Pinner, diese Berichte 12, 2053.

<sup>3)</sup> Kekulé, diese Berichte 6, 386. Lippmann, Wiener Monatshefte 12, 402. Schindler, ebenda 12, 413.

<sup>4)</sup> Gabriel, diese Berichte 24, 3234.

<sup>5)</sup> Siehe unten.

<sup>6)</sup> Bookman, diese Berichte 28, 3111.

<sup>7)</sup> Lieben, Ann. d. Chem. 146, 188.

<sup>8)</sup>  $\beta$ -Aethoxybutylamin:

Sdp. 140°.

Pikrat, Schmp. 142°.

schwer löslich.

Chloroplatinat sehr leicht löslich

Phenylthioharnstoff

Schmp. 94°.

$\gamma$ -Aethoxybutylamin:

145—146°

kein krystall. Pikrat.

schwer löslich, Schmp. 192°.

91.5°.

4. Phenylsenföl und  $\gamma$ -Aethoxybutylamin

vereinigen sich zu  $s$ - $\gamma$ -Aethoxybutylphenylthiobarnstoff,



Aus absolutem Alkohol krystallisirt er in grossen farblosen Nadeln, welche bei  $91.5^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ON}_2\text{S}$ .

Procente: C 61.90, H 7.94, N 12.70.

Gef. » » 61.54, » 8.06, » 12.99.

Mit Methyl-, Aethyl- wie Allylsenföl konnten krystallisirte Producte nicht erhalten werden.

5. Einwirkung von Salzsäure auf  $\gamma$ -Aethoxybutylamin.

$\gamma$ -Aethoxybutylamin (4 g) wird in das etwa vierfache Volumen (20 ccm) rauchender Salzsäure ( $d = 1.19$ ) unter Kühlung vorsichtig eingetropft und im Einschlussrohr während 2 Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres schwimmt auf der Säure eine Schicht von Chloräthyl. Der Rohrinhalt wird von geringen Mengen ausgeschiedenen Harzes abfiltrirt und dann auf dem Wasserbade unter wiederholtem Aufnehmen mit Wasser zur Trockne gebracht. Das entstandene salzsaure  $\gamma$ -Chlorbutylamin,



stellt eine schwach braun gefärbte, äusserst hygroskopische Krystallmasse (ca. 4 g) dar, die an der Luft in kürzester Zeit zerfliesst.

Das freie  $\gamma$ -Chlorbutylamin, welches daraus durch Kalilauge entsteht, ist ein mit Wasserdampf nur sehr schwer flüchtiges Oel von starkem, charakteristischem Amingeruch, das von Benzol aufgenommen werden kann.

Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Chloroplatinats und des Pikrats ermittelt.

Das *Chloroplatinat*  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl} \cdot \text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wird erhalten, wenn man 2 g des rohen salzsauren Salzes in sehr wenig Wasser mit 3 g Platinchlorid in concentrirter Lösung zusammenbringt; es krystallisirt aus wenig heissem Wasser in goldgelben Blättchen, ist leicht löslich auch in Alkohol, unlöslich in Aether und schmilzt bei  $212^\circ$  unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCl})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: C 15.38, H 3.53, N 4.49, Cl 31.16.

Gef. » » 15.40, » 3.84, » 4.62, » 31.41.

Das *Pikrat*  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl} \cdot \text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  ist aus dem rohen chlorwasserstoffsäuren Salz des Amins nicht rein zu gewinnen. Zu seiner Darstellung wird das salzsaure Salz zunächst in das Chloroplatinat übergeführt und dieses nach dem Umkrystallisiren bei Gegenwart von Salzsäure in der Wärme durch Schwefelwasserstoffgas zer-

setzt. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung scheidet sich dann das reine Chlorhydrat als farblose Krystallkruste ab, aus welchem durch  $\frac{1}{10}$  normales wässriges Natriumpikrat das Pikrat ausfällt. Dies ist in Wasser wie in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in gelben rhombischen Täfelchen; es sintert bei  $144^{\circ}$  und schmilzt bei  $146.5^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit, die sich erst gegen  $200^{\circ}$  unter Gasentwicklung zersetzt.

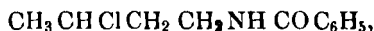
Analyse: Ber. für  $(C_4H_{10}NCl)C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: N 16.64, Cl 10.55.

Gef. » » 16.90, » 10.70.

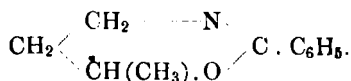
#### 6. Einwirkung von Benzoylchlorid auf $\gamma$ -Chlorbutylamin.

Man übergiesst 2 g des rohen  $\gamma$ -Chlorbutylaminchlorhydrats mit 65 ccm  $\frac{1}{5}$  normaler Natronlauge und setzt hierzu wenig mehr als 2 g Benzoylchlorid. Die Mischung wird stark durchgeschüttelt, abermals mit 65 ccm Natronlauge und schliesslich unter beständigem starken Schütteln mit noch soviel Natronlauge versetzt, bis die alkalische Reaction nach dem Schütteln bestehen bleibt. Es bildet sich hierbei zunächst das  $\gamma$ -Chlorbutylbenzamid,



ein dickes Oel, welches nur bei starker Abkühlung in einer Kältemischung erstarrt, beim Entfernen aus derselben jedoch sofort wieder zerfliesst. Durch das Ganze wird nun Wasserdampf geblasen und das übergehende Oel in vorgelegtem Wasser aufgefangen. Man treibt so lange über, bis eine Probe des Destillates nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von wässriger Pikrinsäurelösung keine Fällung mehr giebt. Das übergehende Oel ist in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich und besitzt den charakteristischen Geruch und Geschmack der Oxazoline.

Nach der Analyse des Pikrats und gemäss seiner Entstehung aus dem  $\gamma$ -Chlorbutylbenzamid ist es aufzufassen als ein  $\mu$ - $\beta$ -Phenylmethylpentoxazolin<sup>1)</sup>



Das *Pikrat*  $(C_{11}H_{13}ON)C_6H_3N_3O_7$  fällt aus, wenn man das Destillat der Base nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit überschüssiger wässriger 1 procentiger Pikrinsäurelösung versetzt.

Es bildet feine gelbe Nadeln: sie sind schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; sie erweichen bei  $141^{\circ}$  und schmelzen bei  $146$ — $148^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit, welche erst bei  $220^{\circ}$  sich zu zersetzen beginnt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2439 und 24, 3213 ff.

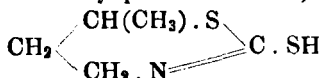
Analyse: Ber. für  $(C_{11}H_{13}ON) C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: C 50.49, H 3.96, N 13.86.

Gef. » » 50.38, » 4.48, » 13.63.

### 7. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $\gamma$ -Chlorbutylamin.

Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf  $\gamma$ -Chlorbutylamin entsteht  $\mu$ - $\beta$ -Mercaptomethylpenthiazolin<sup>1)</sup>



9 g  $\gamma$ -Chlorbutylaminchlorhydrat werden in einer Stöpselflasche in wenig Wasser gelöst, mit 36 ccm 3.5fach normaler Natronlauge (2 Mol.) übergossen und mit 4.8 g Schwefelkohlenstoff vorsichtig unter Kühlung versetzt und dann stark durchgeschüttelt. Die ausgeschiedenen schmutziggelben Flocken werden abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich prachtvolle lange, federförmig vereinigte Nadeln (5.8 g) ab, welche sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und in fixen Alkalien, schwerer in Aether und in heissem Wasser, nicht in Säuren lösen. Sie erweichen bei 128° und schmelzen bei 131°.

Analyse: Ber. für  $C_5H_9NS_2$ .

Procente: C 40.82, H 6.12, N 9.52, S 43.54.

Gef. » » 40.48, » 6.31, » 9.57, » 43.98.

Der Aethyläther dieser Verbindung, das Aethylmercaptomethylpenthiazolin,  $C_5H_8NS \cdot S \cdot C_2H_5$  bildet sich nach der Vorschrift von Gabriel<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Aethyljodid auf eine alkalische Lösung des Penthiazolins. Derselbe stellt eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von übletem mercaptanartigem Geruch dar, welche bei 256° und einem Druck von 754 mm unter geringer Zersetzung siedet und sich leicht in Säuren löst.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{13}NS_2$ .

Procente: C 48.00, H 7.43, N 8.00.

Gef. » » 47.51, » 7.49, » 8.57.

Das Chloroplatinat  $(C_7H_{13}NS_2)_2H_2PtCl_6$  krystallisirt aus warmem Wasser in vierseitigen rhombischen Tafelthen, die, in kaltem Wasser unlöslich, sich in Alkohol ziemlich leicht lösen; es schmilzt bei 151° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_{13}NS_2)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 25.61.

Gef. » » 25.21.

Das Pikrat, ebenso das Bichromat, bilden Oele, welche selbst nach längerem Stehen in der Kälte nicht erstarren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1152 und 23, 91 ff.

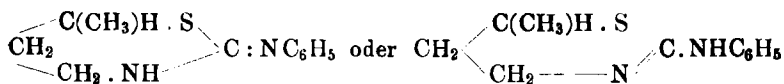
<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1153.

# 8. Einwirkung von Phenylsenföl und Allylsenföl auf $\gamma$ -Chlorbutylamin.

$\gamma$ -Chlorbutylamin reagirt mit Phenylsenföl unter Bildung von *n*-Phenylbutylenpseudothioharnstoff<sup>1)</sup>.

Aus 2 g  $\gamma$ -Chlorbutylaminchlorhydrat wird durch Zusatz von etwa 10 ccm starker Kalilauge die freie Base abgeschieden und mit Benzol ausgeschüttelt. Zu der benzolischen Lösung fügt man unter Kühlung 1.9 g Phenylsenföl und schüttelt gut durch. Das Benzol wird dann auf dem Wasserbade verjagt, das Reactionsproduct, ein dicker Syrup, in viel heissem Wasser gelöst und noch heiss von einigen ungelösten Oeltropfen abfiltrirt. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen ein und scheidet mit Kalilauge die Base aus. Wenn diese nach einigem Stehen fest geworden, wird sie in halbverdünntem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten krystallisiren lange Nadeln, die bei 104° erweichen und bei 106.5° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether wie in Säuren, unlöslich dagegen in Wasser und bestehen aus

## *n*-Phenylbutylen- $\psi$ -thioharnstoff



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: C 64.08, H 6.80, N 13.59, S 15.53.

Gef. » » 63.74, » 6.88, » 13.91, » 15.41.

Das *Pikrat*  $(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S})\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  krystallisirt aus viel heissem Wasser in gelben Nadeln, welche bei 158° erweichen und bei 163° bis 164° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die sich erst bei 230° zu zersetzen beginnt.

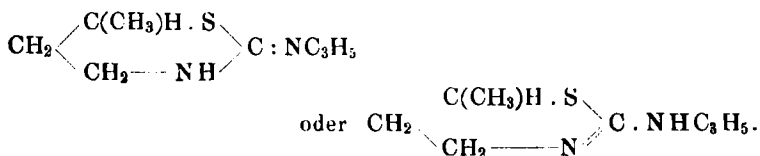
Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S})\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ .

Procente: C 46.90, H 3.91.

Gef. » » 46.67, » 4.17.

Allylsenföl (1.4 g) und  $\gamma$ -Chlorbutylamin (aus 2 g Chlorhydrat) geben salzsauren

## *n*-Allylbutylen- $\psi$ -thioharnstoff



<sup>1)</sup> Vergl. Gabriel, Diese Berichte 22, 1149.

Die freie Base ist ein dickes, selbst nach längerem Stehen in der Kälte nicht erstarrendes Oel, dessen Zusammensetzung durch die Analyse des Pikrates  $(C_8H_{14}N_2S)C_6H_3N_3O_7$  ermittelt wurde; das Salz fällt aus wässriger Lösung als eine anfangs schmierige Masse; sie erstarrt aber nach kurzem Stehen zu einer festen gelben Kruste, die aus viel heissem Wasser in langen gelben Nadeln krystallisirt; diese erweichen bei  $119^{\circ}$  und schmelzen bei  $121-122^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich erst gegen  $220^{\circ}$  zu zersetzen beginnt.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{14}N_2S)C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: C 42.11, H 4.26, N 17.54, S 8.02.

Gef. » » 42.21, » 4.55, » 17.54, » 8.27.

### 9. Einwirkung von alkoholischem Kali auf $\gamma$ -Chlorbutylamin<sup>1)</sup>.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf  $\gamma$ -Chlorbutylamin entsteht ein

Isocrotylamin,  $(CH_2:CHCH_2CH_2NH_2?)$ .

2 g des Chlorhydrates werden im Einschlussrohr mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali (10 ccm 5.4 fach normal) übergossen und während fünf Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Bei Anwendung niedriger Temperaturen ist die Umsetzung stets unvollkommen.

Hierbei zeigte sich der Uebelstand, dass die Glasröhren meist schon nach 2—3stündiger Einwirkung zerplatzten. Es wurde deshalb das geschlossene Rohr in ein weiteres eisernes Rohr gebracht, welches etwa zum fünften Theile mit Wasser beschickt war und mittels Schraubenverschlusses und Bleidichtung einen hermetischen Abschluss gestattete. Wird dieses eiserne Rohr in siedendem Anilin erhitzt, so übt der im Innern dieses Rohres befindliche gespannte Wasserdampf einen Druck auf das Glasrohr aus, welcher dem in diesem vorhandenen Druck entgegen wirkt. Unter diesen Umständen haben die Röhren die Operation stets ausgehalten.

Nach dem Erkalten des Rohres wird eine Probe des Inhalts mit Dampf abgeblasen und das Destillat mit wässriger Oxalsäurelösung neutralisirt; das eingedampfte Oxalat darf keine Halogenreaction mehr zeigen; andernfalls wird das Rohr von Neuem erhitzt. Ist alles Halogen abgespalten, so wird der Rohrinhalt so lange mit Wasserdampf destillirt, als alkalische Flüssigkeit übergeht, das Destillat in vorgelegtem Wasser aufgefangen und mit Oxalsäurelösung neutralisirt. Das sehr leicht lösliche oxalsäure Salz wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, aus demselben die Base mit starker Kalilauge freigemacht und nach zwölfstündigem Trocknen mit geschmolzenem Aetzkali fractionirt. Das so erhaltene Product ist nicht einheitlich;

<sup>1)</sup> Vergl. Hirsch, diese Berichte 23, 964.

es wurde nur die zwischen 80—90° übergehende Hauptfraction zu den weiteren Versuchen benutzt.

Die freie Base ist sehr leicht flüchtig, raucht an der Luft und besitzt einen stark basischen, an Allylamin erinnernden Geruch. Das chlorwasserstoffsäure Salz erweist sich durch die Fähigkeit, Brom zu addiren, als ungesättigt und scheint beim Eindampfen mit starker Salzsäure in  $\gamma$ -Chlorbutylamin zurückgeführt zu werden, wenigstens entsteht aus der eingedampften Masse durch Platinchlorid ein Platinsalz, welches den Schmelzpunkt (212°) des  $\gamma$ -Chlorbutylaminchloroplatinats zeigt.

Leider war die Ausbeute an Amin so gering, dass an eine eingehendere Untersuchung nicht zu denken war.

Die Zusammensetzung der Base wurde aber durch die Analyse des Platinsalzes und des durch Einwirkung von Phenylsenföl entstehenden Thioharnstoffs festgestellt.

Das Chloroplatinat,  $(C_4H_7 \cdot NH_2)_2H_2PtCl_6$  ist in heissem Wasser leicht löslich, schwerer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Aus der gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt es in goldgelben Blättchen, die bei 204° schmelzen und unter dem Mikroskop als schön ausgebildete sechseitige Tafeln und zugespitzte sechseitige Prismen erscheinen.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

Ber. für  $(C_4H_9N)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: C 17.41, H 3.63, Pt 35.27.

Gef. » » 17.41, » 4.29, » 35.42.

Den Thioharnstoff (Phenyl-isocrotyl[?]-thioharnstoff),  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NHC_4H_7$  bereitet man wie folgt:

1 g des oxalsäuren Salzes desamins wird in wenig Wasser gelöst, mit etwa 10 ccm wässriger Kalilauge übergossen und die abgeschiedene freie Base mit Benzol ausgeschüttelt. Zu der benzolischen Lösung setzt man unter Kühlung 0.91 g Phenylsenföl und verjagt das Benzol auf dem Wasserbade. Hierbei hinterbleibt ein dicker Syrup, der nach kurzem Stehen zu einer in Wasser völlig unlöslichen, in Alkohol dagegen sehr leicht löslichen, weissen Krystallmasse erstarrt. Aus 50 procentigem Alkohol krystallisirt dieselbe in feinen Nadelchen, die bei 94° erweichen und unscharf bei etwa 97° schmelzen.

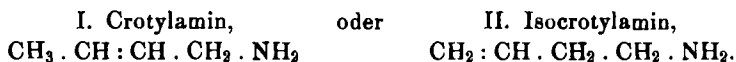
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2S$ .

Procente: C 64.08, H 6.80, N 13.60.

Gef. » » 64.48, » 7.30, » 14.04.

Hiernach ist es wahrscheinlich, dass die aus  $\gamma$ -Chlorbutylamin erhaltene Base die Formel  $C_4H_7NH_2$  besitzt.

Der Theorie nach wird der aus dem  $\gamma$ -Chlorbutylamin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff hervorgehenden Base eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



Nun ist in jüngster Zeit von Schindler<sup>1)</sup> das Crotylamin der Form I beschrieben worden, jedoch nur wenig eingehend. Schindler giebt als einzige Charakteristika seines aus dem Crotonaldoxim durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig erhaltenen Körpers den von ihm selbst als unsicher bezeichneten Siedepunkt von 81–85° und den Schmelzpunkt des in sechsseitigen mikroskopischen Täfelchen krystallisirenden Platinsalzes zu 193° an. Wie oben angegeben, siedet das aus dem  $\gamma$ -Chlorbutylamin erhaltene Crotylamin ungefähr bei der gleichen Temperatur (80–90°) und giebt ebenfalls ein in sechsseitigen Tafeln krystallisirendes Chloroplatinat, dessen Schmelzpunkt indessen zu 204° gefunden worden ist. Will man aus dieser immerhin geringen Schmelzpunktsdifferenz, die zumal bei Platinsalzen, welche beim Schmelzen zerfallen, eventuell auf verschiedene Art des Erhitzens zurückgeführt werden kann, die Verschiedenheit der Basen folgern, so muss die von mir bereitete Verbindung Isocrotylamin,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  sein. Indessen erscheinen die Vergleichungspunkte beider Amine doch zu gering, um ein sicheres Urtheil abgeben zu können. Die genaue Constitution der vorliegenden Verbindung muss daher vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Die von Bookman<sup>2)</sup> aus  $\beta$ -Chlorbutylamin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff erhaltene Base scheint mit dem von Schindler beschriebenen Crotylamin identisch zu sein.

Ein drittes Crotylamin ist schon seit längerer Zeit bekannt und wurde von Hofmann<sup>3)</sup> aus Isobutylbromid durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhalten. Entsprechend seiner Darstellungsweise muss dasselbe eine verzweigte Kohlenstoffkette haben und kann daher mit keinem der beiden vorgenannten Amine identisch sein.

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 12, 410–418; vergl. auch Haubner, ebenda S. 450 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3114.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 7, 515 und 12, 992.