

die Masse (der Rückstand von der Darstellung des Tyrosins, Leucins, der Glutamin- und Asparaginsäure) durch kochenden Spiritus von 95 pCt. in einen leicht und einen sehr schwer löslichen Theil zerlegen. Aus dem gelösten Theil scheiden sich noch geringe Mengen fester und krystallinischer Körper ab, welche etwas mühsam rein darzustellen sind und theils dem Leucin verwandte Körper zu sein scheinen, theils als das schon vielfach beobachtete, in voluminösen Nadeln krystallisirende Leucinimid,  $C_6H_{11}NO$ , erkannt wurden. Dasselbe sublimirt, wenn es erhitzt wird, in grossen, äusserst voluminösen, wolligen Flocken, löst sich nicht in Wasser, leicht in wässrigem Weingeist und krystallisirt nach dem Erkalten grösstentheils wieder aus. Es tritt bei allen Proteinkörpern auf, ist aber wohl als weiteres Zersetzungsproduct des Leucins anzusehen.

Nähere Untersuchung hielt ich damals nicht für nöthig. Da ich noch 2 g des nur in kleiner Menge dargestellten Imids in Vorrath hatte, ersuchte ich Hrn. Dr. Cohn, es auf Uebereinstimmung mit seinem Pyridinderivat, die ich vermuthete, zu prüfen. Der Vergleich ergab nach gütiger Mittheilung des Hrn. Dr. Cohn, dass dieses Leucinimid von dem Pyridinderivat ( $C_5H_7NO$ ) nicht verschieden, nur noch nicht ganz rein sei. Es löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder gefällt, schmilzt über  $250^\circ$  und bat nach der Analyse des Hrn. Dr. Preuss die Zusammensetzung:

Ber. für $C_6H_{11}NO$	Procente:	C 63.71,	H 9.73,	N 12.33.
» » $C_5H_7NO$	»	» 61.85,	» 7.20,	» 14.43.
Gef.	»	» 62.64,	» 9.75,	» 12.93.

### 396. R. Stoermer und Victor Freiherr von Lepel:

#### Ueber einige gemischte aliphatische secundäre Amine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. August.)

Zur directen Gewinnung gemischter secundärer Amine eignen sich von den verschiedenen Darstellungsmethoden nur zwei. Einmal die Darstellung durch Spaltung der Nitrosodialkylaniline mit Alkalilauge in Salze des Chinonoxims und dialkylrte Amine nach der Methode von Baeyer und Caro<sup>1)</sup> und andererseits die Gewinnung durch Reduction des durch Einwirkung eines Aldehydes auf ein primäres Amin entstehenden Condensationsproductes, welche zuerst von Otto Fischer<sup>2)</sup> und seinen Schülern angewandt wurde. Die erste

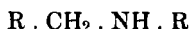
<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 963 und 17, 213, 801.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 241, 328 u. 245, 279.

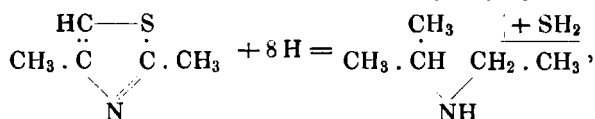
Methode ist bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf gemischte disubstituierte Aniline und somit zur Gewinnung auch gemischter secundärer aliphatischer Amine noch nicht geprüft worden, hat uns aber zur Darstellung des Methylpropylamins gute Dienste geleistet. Sie dürfte aber nicht häufig anwendbar sein, da die Zahl der in guter Ausbeute zu erhaltenden disubstituirten Aniline nur gering ist. Auch die zweite Methode hat bisher immer nur zu secundären Aminen geführt, welche aromatisch-aliphatischer Natur waren; gleichwohl konnte es kaum einem Zweifel unterliegen, dass Condensationsproducte zwischen Aldehyden und primären Aminen von der Form



durch nascirenden Wasserstoff immer in secundäre Amine von der Form



überführbar sein müssten. In der That führt denn auch in der aliphatischen Reihe diese Methode leicht und mit guter Ausbeute zum Ziele. In neuerer Zeit erhielt A. Schufftan<sup>1)</sup> durch Reduction von Dimethylthiazol ein secundäres Amin, das Aethylisopropylamin,



eine Reaction, die bei der verhältnissmässig leichten Zugänglichkeit der Thiazole vielleicht zur Darstellung einiger sec. Amine geeignet sein könnte. Endlich sei noch der Methode von Franchimont und van Erp<sup>2)</sup> gedacht, nach welcher die Nitroderivate secundärer gemischter Amine durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Kaliumsalze von Alkylnitraminen erhalten werden, die dann bei der Reduction secundäre Amine neben Hydrazinen liefern. Franchimont macht bei der Gelegenheit darauf aufmerksam, dass die Siedepunkte der sec. Amine, welche Methyl enthalten, mit wachsendem Kohlenstoffgehalt des andern Alkyls, um gleiche Intervalle steigen.

Methylpropylamin müsste danach bei 62—63° sieden, in der That hatten wir den Siedepunkt genau bei 62—64° C. gefunden. Das noch unbekannte Methylheptylamin, dessen Darstellung im hiesigen Laboratorium Herr stud. Brandmüller übernommen hat, müsste den Sdp. 171° C. besitzen. Er wurde genau dort gefunden.

Wir haben nun zunächst in der Reihe, welche als das eine Radical Methyl enthält und von der bisher merkwürdigerweise nur Dimethylamin, Methyläthylamin und seit ganz kurzer Zeit Methyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1010.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, Ref. 1058 und diese Berichte 29, Ref. 424 und Rec. Trav. chim. Pays.-Bas 14, 317.

butylamin<sup>1)</sup> bekannt geworden sind, einige der wichtigsten Repräsentanten dargestellt, indem wir uns dabei theils der ersten, hauptsächlich aber der zweiten der angeführten Methoden bedienten.

Von den neu dargestellten Aminen gedachten wir zu den noch unbekannten gemischten secundären Hydrazinen zu gelangen. Indessen zeigte sich bald, dass hier die Methode von E. Fischer, die fractionirte Krystallisation des Amin- und Hydrazinbarnstoffs, welche z. B. beim Diäthylamin die Trennung desamins vom Hydrazin gestattet, leider gar nicht oder nur mit sehr grossen Verlusten zum Ziele führte.

Methylpropylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ .

Methylpropylanilin ist nach der Methode von Claus und Hirzel<sup>2)</sup> leicht zugänglich. Besser noch als das dort angegebene *n*-Propyljodid wirkt *n*-Propylbromid auf Monomethylanilin ein und die Reaction ist gewöhnlich nach 4–5 Stunden beendet. Die Ausbeute an Methylpropylanilin betrug 80 pCt. der theoretischen. Bei der Darstellung der Nitrosoverbindung ist folgende genaue Vorschrift zu beachten. Während die salzsauren Salze des Nitrosodimethyl- und -diäthylanilins in der Kälte schon bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure während des allmählichen Zugebens der Nitrillösung zu den Anilinen krystallinisch ausfallen, fällt das salzsaure Salz des Nitrosomethylpropylanilins unter diesen Bedingungen überhaupt nicht aus. Man erhält es nur aus concentrirter Lösung, wenn die zur Bildung nöthigen Substanzen in molekularen Gewichtsmengen angewandt werden. Wir lösten 60 g Methylpropylanilin in 77.5 g 38 procentiger Salzsäure und gaben unter Kühlung die concentrirte Lösung von 31 g käuflichen Natriumnitrit portionsweise zu. Die Flüssigkeit färbt sich während des Zugebens roth und wird immer dickflüssiger. Sind die letzten Tropfen eingetragen, so erstarrt die ganze Masse plötzlich krystallinisch und bekommt eine braungrüne Farbe. Zur Reinigung scheidet man mit Alkali die freie Base ab, zieht mit Aether aus, trocknet mit Kaliumcarbonat und leitet dann trockne gasförmige Salzsäure ein, wobei sich das salzsaure Nitrosomethylpropylanilin in braungrünen Blättchen abscheidet. Wird die ätherische Lösung nicht sorgfältig getrocknet, so fällt das Salz als dunkel olivbraunes dickes Oel aus. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, und schmilzt bei 105° C.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ .

Procente: N 13.05.

Gef.                      •                      • 13.40.

Die Lösung in Wasser und Alkohol ist dunkel olivbraun, verdünnt smaragdgrün gefärbt; aus der alkoholischen Lösung kann das Salz durch Aether gefällt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, Ref. 424.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2786.

Um aus der Nitrosobase das aliphatische Amin in möglichst guter Ausbeute zu gewinnen, haben wir zahlreiche Versuche angestellt und sind bei folgender Vorschrift stehen geblieben:

60 g rohes salzsaures Nitrosomethylpropylanilin werden mit  $2\frac{1}{2}$  L Wasser und 200 g Natriumhydroxyd in einer grossen Blechflasche auf freier Flamme erhitzt. Das Destillat wird in einem gewundenen (eisernen) Doppelkühler verdichtet und in concentrirter Salzsäure aufgefangen, zur Trockne eingedampft und nochmals auf gleiche Weise destillirt und aufgefangen. Das noch immer nicht reine salzsaure Salz, das noch von etwas unzersetzter Nitrosobase braun gefärbt ist, wird in Wasser gelöst, mit Alkali versetzt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird auf dem Wasserbade destillirt, wobei schon mit dem Aether teilweise das freie Amin farblos übergeht.

Zur Trennung desamins vom Aether leitet man trocknes Salzsäuregas ein, wobei das salzsaure Salz in weissen Schuppen ausfällt, saugt rasch ab und trocknet das Salz auf Thonplatten. Dann destillirt man dieses mit festem Aetzkali und einigen Tropfen Wasser und hebt die Base über metallischem Natrium auf.

Das so erhaltene Methylpropylamin ist eine farblose Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, fischartigem Geruch, hat das specifische Gewicht 0.7204 bei  $17^{\circ}\text{C}$ . und siedet wasserfrei bei  $62-64^{\circ}\text{C}$ . Es ist sehr hygroskopisch, bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und brennt angezündet mit leuchtender Flamme. Verbrennungen durften nur im Luftstrom ausgeführt werden. Im Sauerstoffstrom erhitzt, treten Erscheinungen auf, welche denen elektrischer Entladungen gleichen, indem unter Knall blaue Funken nach der Einmündungsstelle des Sauerstoffstromes schlagen. Wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit desamins gegen Feuchtigkeit und wegen der grossen Flüchtigkeit war es schwer, gut stimmende Analysen zu erzielen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ .

Procente: C 65.75, H 15.07, N 19.18.

Gef. » » 65.18, » 15.53, » 19.26.

» » 65.39 (nach Messinger).

Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base und fällt in weissen Schuppen aus. Im Vacuum ist es unzersetzt flüchtig, an der Luft zerfliesst es ausserordentlich rasch.

Das Platindoppelsalz fällt aus concentrirten Lösungen sofort in gelben Nadelchen aus, aus verdünnten Lösungen krystallisirt es nach längerer Zeit in stärkeren rothen Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol. Schmp. bei  $200^{\circ}\text{C}$  unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(C_4H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 35.01.

Gef. » » 35.01.

Das Golddoppelsalz wird sehr leicht reducirt und wir haben trotz der verschiedensten Variation der Versuche dasselbe nur ein einziges Mal frei von metallischem Gold erhalten. Es krystallisirte aus verdünnter Lösung in langen gelben Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 47.68.

Gef. » » 47.40.

Methylpropylharnstoff,  $NH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_3H_7$ .

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit einer Lösung von Kaliumcyanat, so tritt alsbald Reaction ein und beim Abkühlen krystallisirt der Harnstoff in farblosen Schuppen aus. Zur Reinigung krystallisirt man ihn aus heissem Benzol um. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, heissem Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin. Schmp.  $95^{\circ}C$ .

Analyse: Ber. für  $C_5H_{13}N_2O$ .

Procente: N 24.14.

Gef. » » 24.22.

Methylpropylphenylharnstoff,  $NH(C_6H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3)C_3H_7$ .

Phenylcyanat wirkt unter lebhafter Erwärmung ziemlich heftig auf Methylpropylamin ein. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem heissem Alkohol erhält man den Harnstoff in feinen weissen Nadeln, die bei  $89^{\circ}C$  schmelzen. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol, nicht in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}N_2O$ .

Procente: C 68.75, H 8.33, N 14.59.

Gef. » » 68.61, » 8.55, » 14.57.

Methylpropylphenylsulfoharnstoff,  $NH(C_6H_5)CS \cdot N(CH_3)C_3H_7$

entsteht unter lebhafter Reaction leicht bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf die freie Base, als gelbgefärbtes dickes Oel, das selbst nach monatelangem Stehen in der Winterkälte nicht erstarrt. Auch wenn die Componenten in absolut ätherischer Lösung auf einander einwirken, kann der Harnstoff nicht krystallisirt erhalten werden. Leicht löslich in Aether und Alkohol, nicht in Wasser.

Methylpropyldithiocarbaminsaures Methylpropylamin,  
 $N(CH_3)(C_3H_7)CS \cdot SH, NH(CH_3)C_3H_7$ .

Auch diese Verbindung, die unter ziemlich lebhafter Reaction aus frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff und dem Amin entsteht,

liess sich nur als dickes, gelblich gefärbtes Oel erhalten, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Nitrosomethylpropylamin,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$ .

Zur Darstellung des Nitrosamins löst man das salzsaure Amin in ziemlich viel Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und setzt unter Umschütteln einen Ueberschuss von Natriumnitritlösung portionsweise zu. Nachdem das Nitrosamin sich als gelbes Oel abgeschieden, destillirt man die gesammte Flüssigkeit und scheidet aus dem Destillat das Nitrosamin mittels Soda ab. Nach dem Abheben und Trocknen über Kaliumcarbonat siedet es constant bei  $175-176^\circ \text{C}$  und bildet eine intensiv gelbe Flüssigkeit von eigenartigem, an Campher erinnerndem Geruch.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 47.06, H 9.80, N 27.45.

Gef. » » 47.09, » 9.83, » 27.65.

Das Nitrosamin zeigt die Liebermann'sche Reaction sehr schön, besonders bei Anwendung von wenig Schwefelsäure und nachheriger starker Verdünnung. Bei Anwendung von viel Schwefelsäure tritt schon beim Erwärmen mit dieser intensive Blaufärbung ein und bei Zugabe von Alkali wird die Flüssigkeit schmutzig-grün.

Methylisobutylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ .

Lässt man ein Molekül Isobutylaldehyd auf ein Molekül Methylamin (33 procentige Lösung) unter Kühlung einwirken, so entsteht unter Wasserabspaltung eine Base von der Formel  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{CH}_3$ , die in der Flüssigkeit klar gelöst bleibt. Diese Base lässt sich durch Alkali abscheiden und siedet unzersetzt bei  $65-70^\circ$ . Sorgt man nicht für gute Kühlung oder erwärmt man noch auf dem Wasserbade, so bildet sich noch ein bei etwa  $200^\circ$  siedendes vielleicht polymeres Product und zwar in um so grösserer Menge, je höher oder je länger erwärmt wurde. Die zuerst entstehende Base ist klar löslich in kaltem Wasser, scheidet sich aber bei einer Temperatur von  $39^\circ \text{C}$ . fast völlig ab, ähnlich wie einige Piperidinabkömmlinge.

Beide Basen zersetzen sich selbst mit verdünnten Säuren bei längerem Stehen oder beim Erwärmen und zerfallen dabei in ihre Componenten. Bei der Reduction mittels Natrium in absolutem Alkohol geben beide dasselbe Product, nämlich Methylisobutylamin. Zur Darstellung desselben verfährt man zweckmässig folgendermassen.

In je 30 g 33procentigen Methylamins werden nach und nach unter Kühlung je 23 g Isobutylaldehyd eingetragen und die Gemische noch  $\frac{1}{2}$  Stunde sich selbst überlassen. Nach dem Versetzen mit Natronlauge wird die gebildete Base abgehoben, über festem Aetzkali

getrocknet und so der Reduction in nicht zu grossen Mengen unterworfen. (Ausbeute 80 pCt.) Man löst 20 g in 200 g absolutem Alkohol, erhitzt und trägt in die siedende Lösung 35 g metallisches Natrium ziemlich rasch ein. Dabei etwa ausgeschiedenes Natriumalkoholat muss durch etwas Alkohol wieder in Lösung gebracht werden. Nachdem die Reaction beendet, lässt man erkalten, löst den festen Kuchen in viel Wasser und unterwirft die wässrig-alkoholische Lösung in einer grossen Blechflasche der Destillation über freier Flamme. Das Destillat wird unter guter Kühlung in concentrirter Salzsäure aufgefangen, das saure Destillat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und das zurückbleibende unreine Salz mit festem Aetzkali destillirt. Die übergehende reine Base wird über metallischem Natrium aufbewahrt. Man erhält so aus 20 g des Zwischenproductes fast 12 g Methylisobutylamin, also fast 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Die Base ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von ammoniakalischem, stark fischigem Geruche, hat das spec. Gewicht 0.7222 bei 18° C. und siedet bei 76—78° C. (Methyl-*n*-butylamin siedet bei 90.5—91.5°). Sie ist sehr hygroskopisch, bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und verbrennt angezündet mit leuchtender Flamme.

Auch bei dieser Base war bei den Verbrennungen äusserste Vorsicht geboten und erst nach vielen Versuchen ergaben sich brauchbare Resultate.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{13}N$ .

Procente: C 68.96, H 14.95, N 16.09.

Gef.        »        » 68.59,    » 15.23,    » 16.11.

Das salzsaure Salz wird wie das des Methylpropylamins erhalten, doch ist es lange nicht mehr so hygroskopisch, sodass eine Analyse möglich war. Es krystallisirt in weissen Blättchen, ist löslich in Wasser, Chloroform, heissem Benzol und Alkohol, nicht in Aether. Der Schmelzpunkt, der vielleicht etwas zu niedrig gefunden wurde, lag bei 177—179° C.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{13}N \cdot HCl$ .

Procente: Cl 28.74.

Gef.        »        » 28.71.

Die Analyse wurde durch Titration ausgeführt. Das Platindoppelsalz krystallisirt in starken rothen Prismen, oder wenn man es aus alkoholischer Lösung durch Aether fällt, in feinen gelben Nadelchen, die bei 192° C. schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. Procente: Pt 33.33.

Gef.        »        » 33.14.

Methylisobutylharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$ .

Der Harnstoff wird wie die entsprechende Propylverbindung erhalten und fällt aus der concentrirten Lösung in perlmutterglänzenden Schuppen aus. Zur Reinigung wird er aus heissem Benzol umkrystallisirt und schmilzt dann bei  $145-146^\circ \text{C}$ . Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Benzol, schwer in Aether und Ligroin.

Von allen dargestellten Aminharnstoffen ist dieser der einzige, der sich durch seine Löslichkeitsverhältnisse etwas von dem zugehörigen Hydrazinharnstoff unterscheidet. Letzterer ist in Wasser etwas schwerer löslich und etwas leichter in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 55.38, H 10.77, N 21.54.

Gef. » » 54.93, » 10.89, » 21.72.

Methylisobutylphenylharnstoff,  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ .

Entsteht unter lebhafter Reaction aus Phenylecyanat und dem Amin. Die Masse erstarrt sofort und wird aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln erhalten, die in Aether, Alkohol und Benzol löslich sind, nicht in Wasser, und bei  $124-125^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: N 13.31.

Gef. » » 13.89.

Der Methylisobutylphenylsulfoharnstoff,

der sich leicht beim Zusammenbringen von Phenylsenföl und dem Amin bildet, wird nach wenigen Augenblicken fest, wenn man das Gemisch mit dem Glasstabe reibt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet er weisse Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether, die bei  $92^\circ \text{C}$ . schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ .

Procente: C 64.87, H 8.11, N 12.61, S 14.41.

Gef. » » 64.99, » 8.12, » 12.85, » 14.37.

Methylisobutylldithiocarbaminsaures Methylisobutylamin,  
 $\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}, \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ .

Dieses Salz entsteht leicht wie die Propylverbindung. Es wird aber nach längerem Stehen im Kältegemisch und nach öfterem Kratzen mit dem Glasstabe plötzlich fest, und krystallisirt in gelblichen Nadeln. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es äusserst löslich und schmilzt bei  $52^\circ \text{C}$ . Die Verbindung ist wegen seiner auffallenden Löslichkeit durch Umkrystallisiren nur schwer rein zu erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2$ .

Procente: S 25.60.

Gef. » » 26.56.



Nitrosomethylisobutylamin,  $\text{NO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ .

Darstellung genau wie bei der Propylverbindung. Intensiv gelbe Flüssigkeit, die unzersetzt bei  $186-188^\circ$  siedet, und die Liebermann'sche Reaction zeigt. Charakteristischer, unangenehmer Geruch, etwas löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 51.72, H 10.34 N 24.14.

Gef. » » 51.51, » 10.33, » 24.58.

Die Benzoylverbindung

lässt sich leicht nach der Schotten'schen Methode erhalten, wenn man ein äquimolekulares Gemisch von Methylisobutylamin und verdünnter Natronlauge unter Kühlung mit Benzoylchlorid versetzt. Man zieht das farblose Oel mit Aether aus, schüttelt den ätherischen Auszug erst mit Natronlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure durch, trocknet und destillirt. Das Amid geht als fast farbloses Oel von aromatischem Geruch unzersetzt bei  $290-292^\circ$  über.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$ .

Procente: N 7.33.

Gef. » » 7.37.

Methylisoamylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ .

Zur Darstellung dieses Amins verfährt man genau wie bei der Butylverbindung, indem man molekulare Mengen von Isovaleraldehyd auf Methylamin einwirken lässt. Das entstehende Condensationsproduct ist hier schon in Wasser von gewöhnlicher Temperatur nicht mehr löslich und scheidet sich daher schon ohne Zusatz von Natronlauge ab. Nach der Reduction dieser Base erhielten wir 46 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Methylisoamylamin.

Die Base ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst unangenehmem, ammoniakalisch-fischigem Geruch, hat das spec. Gewicht 0.7390 bei  $22^\circ \text{C}$ . und siedet bei  $108^\circ \text{C}$ . Sie ist sehr hygroskopisch, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und brennt angezündet mit leuchtender Flamme. Kommt ihr Dampf mit Sauerstoff in Berührung, so tritt bei der Entflammung heftige Explosion ein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ .

Procente: C 71.29, H 14.85, N 13.86.

Gef. » » 71.02, » 14.89, » 14.29.

Das salzsaure Salz ist in reinem Zustande nicht mehr hygroskopisch, ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, heissem Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Benzol und Aether. Schmp.  $177^\circ \text{C}$ .

Die Chlorbestimmung wurde durch Titration ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}$ .

Procente: Cl 25.82.

Gef. » » 25.79.

Das Platindoppelsalz fällt aus concentrirter Lösung sofort aus und bildet, aus Alkohol mit Aether gefällt, gelbe Nadelchen, die bei 196° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ .

Procente: Pt 31.81.

Gef. » » 31.77.

Das Golddoppelsalz ist ölig und wird wie bei der entsprechenden Butylverbindung leicht reducirt.

Methylisoamylharnstoff,  $NH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)C_5H_{11}$ .

Versetzt man die neutrale Lösung des salzsauren Amins mit einer Lösung von Kaliumcyanat und erwärmt bis zum Sieden, so scheidet sich nach dem Erkalten der Harnstoff in weissen Blättern ab. Man krystallisirt ihn am besten um, indem man die heisse Benzollösung mit Ligroïn versetzt. Er krystallisirt dann in feinen flimmernden Schuppen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Benzol, schwer in Ligroïn und Aether. Schmp. 122° C.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{16}N_2O$ .

Procente: C 58.33, H 11.11, N 19.44.

Gef. » » 58.18, » 11.24, » 19.50.

Methylisoamylphenylharnstoff,  $NH \cdot (C_6H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3)C_5H_{11}$ .

Versetzt man die freie Base mit Phenylcyanat, so wird nach lebhafter Reaction die ganze Masse bald krystallinisch. Zur Reinigung wird der Harnstoff aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, woraus er beim Erkalten in weissen Nadeln ausfällt, die bei 100° C. schmelzen. Er ist löslich in Alkohol, nicht in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{20}N_2O$ .

Procente: N 12.73.

Gef. » » 12.90.

Methylisoamylphenylsulfoharnstoff,

$NH(C_6H_5) \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_5H_{11}$ .

Bildet sich leicht aus Phenylsenföl und dem Amin als gelb gefärbtes Oel, das erst nach tagelangem Stehen krystallinisch erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol fällt er zuerst ölig aus, erstarrt aber beim Abkühlen bald. Leicht löslich in Aether und Alkohol, nicht in Wasser. Schmp. 43° C.

Analyse: Ber. Procente: S 13.56.

Gef. » » 13.69.

Das methylisoamylidithiocarbaminsäure Methylisoamylamin kann man nur als gelb gefärbtes Oel erhalten, das in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist.

Methylisoamylnitrosamin,  $\text{NO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,

bildet ein bei  $206^\circ$  siedendes gelbes Oel von eigenartigem, unangenehmen Geruch, das in Wasser ziemlich löslich ist und die Liebermann'sche Reaction zeigt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: N 21.54.

Gef.       »       » 21.75.

Die Benzoylverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$ .

ist eine bei  $296\text{--}298^\circ\text{C}$  unzersetzt siedende, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwachem aromatischen Geruche.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$ .

Procente: N 6.83.

Gef.       »       » 6.84.

Was die Darstellung der diesen Aminen entsprechenden Hydrazine anlangt, so sind wir zunächst ganz der Methode von E. Fischer<sup>1)</sup> gefolgt, indem wir die Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure reducirten, das erhaltene Gemisch von Amin und Hydrazin in Harnstoffe verwandelten, und diese durch fractionirte Krystallisation zu trennen versuchten. Wir haben aber auch die dort angegebene Versuchsanordnung vielfach variirt, weil die Ausbeuten an Hydrazin bei den verschiedenen Nitrosaminen sehr verschieden ausfielen. Bei den Propyl- und Amylverbindungen liessen sich wegen der fast völligen Uebereinstimmung der Löslichkeitsverhältnisse der Harnstoffe Trennungen durch Fractionirung überhaupt nicht vollständig erreichen und nur bei einem einzigen Versuche mit 15 g Methylisobutylnitrosamin, 150 g Wasser, 75 g Essigsäure und 75 g Zinkstaub gelang es uns bei Ausschluss jeglicher Erwärmung eine Ausbeute von 1.5 g des zur Reindarstellung erforderlichen reinen Hydrazinharnstoffes zu erzielen, während unter gleichen Bedingungen die Propyl- und Amylverbindungen nur Aminharnstoff lieferten. Bei Anwendung von 15 g Methylisobutylnitrosamin, 200 g Wasser, 75 g Essigsäure und 40 g Zinkstaub wurde nach dem Erwärmen des Gemisches nur das Amin zurück erhalten. Es scheint also, als ob die gemischten secundären Nitrosamine sich anders verhielten, wie z. B. das Diäthylnitrosamin; hier entsteht das Hydrazin in solcher Menge, dass es in Form seines Harnstoffs leicht von dem um vieles leichter löslichen Aminharnstoff getrennt werden kann.

Der von uns einmal erhaltene Methylisobutylhydrazinharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$ , krystallisirt zum Unterschied von dem in Schuppen ausfallenden Aminharnstoff in weissen Nadeln, ist leichter löslich in Ligroin, schwerer in Wasser als der Aminharnstoff, leicht löslich in Alkohol, und schmilzt bei  $99^\circ\text{C}$ .

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 199, 308.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{15}N_3O$ .

Procente: N 28.96.

Gef. » » 28.82.

Die Arbeit soll noch mit einigen anderen primären Aminen und Aldehyden, sowie auch bezüglich der Hydrazine fortgesetzt werden.

Rostock, im August 1896.

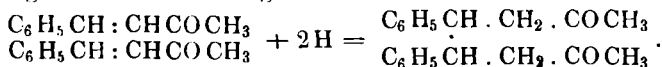
**397. C. Harries und G. Eschenbach: Ueber das 4.5-Diphenyl-octan-2.7-dion.**

(II. Mittheilung über Reduction ungesättigter Ketone.)

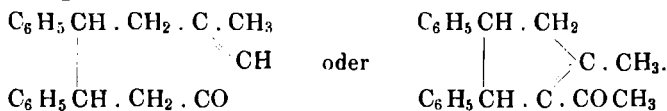
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juli von Hrn. C. Harries.)

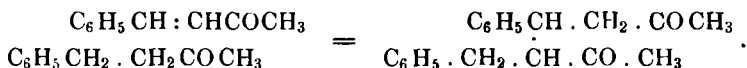
Vor Kurzem<sup>1)</sup> haben wir eine Mittheilung über das 4.5-Diphenyl-octan-2.7-dion gegeben, welches bei der Reduction des Benzylidenacetons in schwach saurer oder neutraler Lösung entsteht. Den Vorgang deuteten wir in folgender Weise:



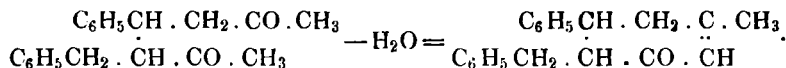
Der daraus durch innere Condensation mittels Natriumäthylat entstehende Körper besitzt dann nach unserem Dafürhalten eine der beiden folgenden Formeln:



Inzwischen sind wir von befreundeter Seite darauf aufmerksam gemacht worden, dass unser Diketon auch als Product einer anderen Reaction betrachtet werden könne. Wie wir beobachtet haben, entsteht bei der Reduction des Benzylidenacetons auch Benzylaceton, dieses lagere sich in statu nascendi an unverändertes Benzylidenaceton an:



Der Körper, welchen man daraus unter dem condensirenden Einfluss von Natriumäthylat erhalte, würde dann folgende Constitution besitzen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 381.