

520. S. Gabriel und Carl Freiherr v. Hirsch:
Ueber Isoallylamin (1-Aminopropylen).

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts - Laboratorium.]
 (Eingegangen am 24. November).

Seit es S. Gabriel und R. Stelzner¹⁾ gelungen ist, das aus Bromäthylamin bis dahin nur in Form verdünnter Lösungen erhältliche Vinylamin in reinem Zustande zu gewinnen, lag es nahe, auch das Isoallylamin (1-Aminopropylen), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH}_2$, zu isoliren, welches von Ph. Hirsch²⁾ bisher nur in sehr verdünnter Lösung dargestellt und lediglich als Jodwismuthdoppelsalz charakterisiert worden ist.

Wir verfuhren wie folgt.

In einer Kupferretorte von ca. $1/2$ L Inhalt wurden je 40 g rohes β -Brompropylaminbromhydrat³⁾ mit 100 cmm 33 procentiger Kalilauge übergossen, wobei sich die freie Base als Oel abscheidet, das aber sehr bald unter knatterndem Geräusch in Lösung geht. Nun destillirte man unter guter Kühlung etwa 20 ccm Flüssigkeit ab. Letztere wurde unter Kühlung mit festem Kali versetzt, wobei ein leicht bewegliches Oel an die Oberfläche stieg. Dies wurde von der Unterlauge getrennt und durch 24 stündiges Stehenlassen mit festem Kali getrocknet. Das aus 9 Portionen (= 360 g) Brompropylaminsalz gewonnene Oel betrug 43 g und ergab beim Fractioniren die Anteile I: Sdp. $72 - 95^\circ = 28$ g; II: Sdp. $95 - 145^\circ = 2.5$ g; III: Sdp. $145 - 160^\circ = 10$ g; IV: Sdp. über $160^\circ = 1.5$ g. Sie wurden nun 2 Tage lang mit metallischem Natrium getrocknet und von Neuem fractionirt, wobei sich $21 - 24$ g einer Base vom Sdp. $66 - 67^\circ$ und 8.5 g einer Base vom Sdp. $143 - 145^\circ$ ergaben; wie aus Folgendem ersichtlich, stellt erstere Isoallylamin, letztere ein Polymeres desselben dar.

I. Isoallylamin (1-Aminopropylen), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH}_2$.

Die zwischen $66 - 67^\circ$ bei 751 mm Druck siedende Base ergab bei der Analyse:

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$.

Procente: C 63.2, H 12.3, N 24.6.

Gef. * * 63.5, » 12.7, » 24.9.

Dampfdichte. Ber.: 57, gef.: 55.8.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2929. ²⁾ Ebenda 23, 969.

³⁾ Zur Darstellung des β -Brompropylamins (vergl. diese Berichte 21, 2674) werden 100 g Allylamin unter starker Kühlung mit 20 ccm Wasser und sehr allmählich mit 180 ccm Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$ g) versetzt, die Lösung bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, dann $1\frac{1}{2}$ Stunden im Rohr auf 100° erhitzt und schliesslich auf dem Wasserbade eingedampft, wobei das rohe β -Brompropylaminbromhydrat (ca. 380 g) hinterbleibt.

Das specifische Gewicht betrug bei 16° 0.8105 und 0.8132, d. h. im Mittel = 0.812. Die Base ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl, welches an der Luft raucht und stark aminartig riecht; sie brennt mit leuchtender Flamme, ist sehr hygroskopisch und erwärmt sich beim Zusatz von Wasser, mit dem sie mischbar ist. Von seinem Isomeren, dem Allylamin (Sdp. 56—56.5°), unterscheidet sie sich durch den um 10° höheren Siedepunkt und ferner durch die Unfähigkeit, in saurer Lösung Bromwasser zu entfärbten.

In seinem chemischen Verhalten ist es ein getreues Abbild des Vinylamins: so scheint es nur in reinem Zustand haltbar zu sein, dagegen in wässriger oder salzsaurer Lösung sich bald zu zersetzen. Wird z. B. die wässrige Lösung im Rohr auf 100° erhitzt, so ist nach 1 Stunde der intensive Geruch der Base verschwunden, und die Lösung liefert beim Eindampfen einen dicken Syrup, welcher weder destillirbar ist, noch in krystallinische Derivate sich überführen lässt.

Ebenso führte ein Versuch, die mit Salzsäure unter Benutzung von Helianthin als Indicator neutralisierte Lösung im Vacuum bei $40-50^{\circ}$ einzudunsten, bereits zu Umsetzungsproducten. Eine mit einem Tropfen Salzsäure übersättigte Lösung hatte selbst bei gewöhnlicher Temperatur nach einem halben Tag die saure Reaction verloren (offenbar, weil das Salz Halogenwasserstoff addirt; s. unten).

Ebenso wenig wie das Chlorhydrat konnten das Bromhydrat und Jodhydrat oder das Pikrat isolirt werden. Auch das Goldsalz (gelbe Krystalle) liess sich wegen zu grosser Löslichkeit nicht fassen. Ausser dem bereits von Ph. Hirsch beschriebenen charakteristischen Jodwismuthsalz, $\text{Bi}_2\text{J}_6 \cdot 3 \text{C}_3\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ}$ (feuerrothe, sechseitige Blättchen), gelang es uns nur das Chloroplatinat, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, zu gewinnen. Eine absolut-alkoholische Lösung der Base wurde mit concentrirter Salzsäure unter starker Kühlung neutralisiert und mit concentrirt-alkoholischer Platinlösung versetzt, worauf das Platin-salz als orangerotes Krystallpulver sich ausschied; nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure ergab es bei der Analyse:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 36.9,

Gef. » » 37.1.

Zur physiologischen Prüfung des Isoallylamins benutzte Hr. Prof. Dr. Ehrlich eine frisch bereitete, mit Salzsäure neutralisierte Lösung, welche den Thieren subcutan injicirt wurde. Als Versuchstiere dienten Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Hunde und Ziegen; die Empfindlichkeit der verschiedenen Gattungen war sehr verschieden. Während schon 0.01 g salzsaurer Salz pro Kilo Körpergewicht den Tod einer 40 Kilo schweren Ziege herbeiführte, betrug

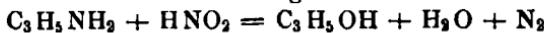
die dosis letalis für Hunde 0.03 g, für Meerschweinchen 0.04 g, für Mäuse 0.05 g pro Kilo Körpergewicht.

Die Wirkung des Giftes erstreckt sich nun eigenthümlicher Weise auf eine ganz bestimmte Stelle, nämlich auf den sogenannten Papillartheil der Niere; dieser ist bei frischen, akuten Fällen von Blut infiltrirt, während er bei längerer Versuchsdauer resp. Anwendung kleinerer Dosen eine weisse abgestorbene Masse bildet.

Die Bedeutung dieser Giftwirkung beruht darin, dass ausser dem Isoallylamin nur noch das Vinylamin dieselbe Eigenthümlichkeit zeigt; Prof. Ehrlich schreibt daher der Gruppe C: CH. NH₂ die specifische Wirkung auf die in der Papillarspitze der Nieren enthaltenen Epithelzellen zu. Das Allylamin zeigt die geschilderten Wirkungen durchaus nicht.

Mit *Chloroform* und Kali erwärmt gibt Isoallylamin deutlichen Isonitrilgeruch.

Ferner reagirt es nach Art der primären Amine mit *Salpetrigsäure*: eine frische mit Salzsäure neutralisierte Lösung der Base gab mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung auf 55—60° erwärmt genau die nach der Gleichung:



berechnete Stickstoffmenge (ber.: 49.1, gef. 49.6 pCt. N); der nebenbei entstandene Alkohol CH₃. CH: CH. OH dürfte sich in Propionaldehyd umgelagert haben.

Die *Senfölprobe* versagt beim Isoallylamin ebenso wie beim Vinylamin.

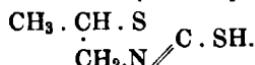
Beim Vermischen der Base mit *Schwefelkohlenstoff*, beide in gekühlter ätherischer Lösung, trat heftige Reaction ein; nach Verdunsten des Lösungsmittels verblieb eine zähe gelbe Masse, welche sich nicht umkristallisierte. Wurde das Product aber auf dem Wasserbade erhitzt, so schmolz es unter Gasentwicklung zusammen und erstarrte alsdann beim Erkalten zu einer partiell krystallinischen Masse, welche aus kochendem Wasser in farblosen Blättern vom Schmp. 95—97° anschoss. Letztere sind im Hinblick auf ihre Analyse:

Ber. für C₄H₇NS₂.

Procente: C 36.1, H 5.3, N 10.5, S 48.1.

Gef. » » 35.9, » 5.4, » 10.9, » 47.8.

und mit Rücksicht auf die Beobachtung, dass Vinylamin unter gleichen Bedingungen μ -Mercaptothiazolin liefert¹⁾, offenbar identisch mit dem von Ph. Hirsch²⁾ beschriebenen β -Methyl- μ -mercaptothiazolin



¹⁾ S. Gabriel und R. Stelzner, diese Berichte 28, 2930.

²⁾ Diese Berichte 23, 966.

Der genannte Autor giebt zwar den Schmp. 82°, der aber sicher zu niedrig ist; bei Wiederholung der Ph. Hirsch'schen Versuche fanden wir den Schmelzpunkt bei 88—90°, vermochten ihn allerdings nicht auf 95—97° zu steigern.

Addition von Halogenwasserstoff und Schwefigsäure.

a) *Bromwasserstoffsäure.* Wird die Base mit dieser Säure im Ueberschuss eingedampft, so hinterbleibt eine krystallinische Masse von β -Brompropylaminbromhydrat; das bromirte Amin wurde durch Ueberführung in das bei 154° schmelzende Pikrat nachgewiesen.

b) *Chlorwasserstoffsäure* liefert unter analogen Bedingungen einen Brei farbloser, zerfließlicher Krystalle; dass diese aus dem Chlorhydrat des β -Chlorpropylamins, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, HCl bestanden, liess sich ebenfalls durch Ueberführung in das Pikrat zeigen. Letzteres ist zwar gleichfalls ziemlich löslich, liess sich aber schliesslich wie folgt gewinnen. Der genannte Krystallbrei wurde mit einer lauwarmen Lösung, welche auf 10 ccm *n*-Natronlauge 2.3 g Pikrinsäure und 30 ccm Wasser enthielt, übergossen, worauf sich Krystalle ausschieden, welche man nach dem Erkalten abfiltrirte und in einer kleinen Menge heißen Wassers löste: in der Kälte schieden sich schöne gelbe Rhomben vom Schmp. 158° ab, welche aus

β -Chlorpropylaminpikrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, bestanden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cl}$.

Procente: N 17.4, Cl 11.0.

Gef. » » 17.8, » 11.0.

Das isomere γ -Chlorpropylaminpikrat¹⁾ schmilzt bei 139°.

c) *Jodwasserstoffsäure.* Dampft man mit überschüssiger farbloser Jodwasserstoffsäure die Base ein, löst den hinterbliebenen rothen Syrup in Alkohol und giebt Aether hinzu, so fällt als krystallinisches Pulver β -Jodpropylaminjodhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, HJ , aus; diese jodhaltige Base wurde nachgewiesen, indem man die wässrige Lösung des Salzes mit $1/10$ *n*-Natriumpikrat versetzte, wodurch sich ziemlich lösliche, jodhaltige gelbe rhombische Nadeln des Pikrates $\text{C}_3\text{H}_8\text{JN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ vom Schmp. 150° ausschieden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_7\text{J}$.

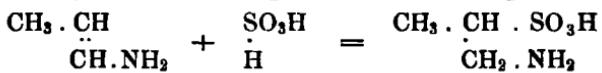
Procente: J 13.6.

Gef. » » 13.6.

d) *Schwefigsäure.* Eine mit Schwefigsäure übersättigte Isoallylaminlösung hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine

¹⁾ J. Lohmann, diese Berichte 24, 2637.

strahlig-kristallinische Masse von β -Methyltaurin $C_3H_9NO_3S$ (Ber. 23.7, gef. 23.4 pCt. S), welches gemäss der Gleichung



entstanden ist.

Die weiteren Versuche, nach Maassgabe der beim Vinylamin gemachten Beobachtungen die Base durch Eindampfen mit Salpetersäure in β -Oxypropylamin, $CH_3 \cdot CHO \cdot CH_2NH_2$, oder durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Amidopropylschwefelsäure, $CH_3 \cdot CHSO_4H \cdot CH_2NH_2$, überzuführen, gaben äusserst leicht lösliche und nicht charakterisirbare Syrupe.

Ebensowenig gelang es, durch Einwirkung von Benzoylchlorid, Jodmethyl, Phenylsensöl und Phenylcyanat, obgleich diese Agentien sehr heftig mit der Base reagiren, zu charakterisirten Derivaten zu gelangen.

II. Die Base vom Sdp. 143—145°,

welche neben dem Isoallylamin entsteht, hat nach Analyse und Dampfdichtebestimmung die doppelte Molekulargrösse des Isoallylamins, d. h. die Formel $(C_3H_7N)_2$.

Analyse: Ber. für $C_6H_{14}N_2$.

Procente: C 63.2, H 12.3, N 24.6.

Gef. » » 63.0, » 12.6, » 24.7.

Dampfdichte: Ber. 114 pCt. Gef. 111 pCt.

Zu einer weiteren Untersuchung war die verfügbare Menge der Base nicht hinreichend; nur soviel haben wir festgestellt, dass die Base die Isonitrilreaction giebt und in saurer Lösung Brom nicht entfärbt. Krystallinische Salze liessen sich, mit Ausnahme des Goldsalzes, welches aber ungemein löslich war, nicht beobachten.

521. B. Tollens: Ueber den Methylen-Harnstoff.

(Eingegangen am 24. November.)

Die im Heft 15 dieses Jahrganges dieser Berichte auf S. 2438 erschienene Mittheilung von Carl Goldschmidt über die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff veranlasst mich zu einer Reclamation zu Gunsten meines früheren Mitarbeiters, Dr. Hölzer; denn in der Mittheilung von Goldschmidt sind die Arbeiten von Hölzer¹⁾ (und auch von Lüdy²⁾) nicht citirt worden.

¹⁾ Diese Berichte 17, 659; 18, 3302, Anm.

²⁾ Wien. Akad. Ber. 118, IIb, 191 (1889).