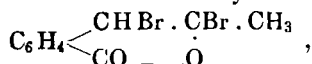


0.1152 g Sbst.: 0.2782 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 66.35, H 5.07.

Gef. » 65.89, » 5.41.

Das Dibromid des Methylisocumarins,



wird in chloroformischer Lösung aus den Componenten erhalten und bleibt nach Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum-Exsiccator, als gelbliche krystallinische Masse zurück, die aus trockenem Ligoïn in langen prismatischen Säulen vom Schmp. 64–66° (unter Schäumen) anschiesst. Lösungsmittel: Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligoïn. Beim längerem Stehen an der Luft zersetzt es sich.

0.2066 g Sbst.: 0.2850 g CO<sub>2</sub>, 0.0476 g H<sub>2</sub>O.

0.1576 g Sbst.: 0.1888 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 37.50, H 2.50, Br 50.00.

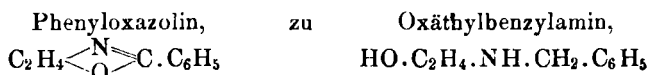
Gef. » 37.60, » 2.56, » 50.95.

### 139. August Uedinck: Ueber einige Derivate des $\beta$ -Brompropylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. März.)

Im Anschluss an die Abhandlung von S. Gabriel und R. Stelzner<sup>1)</sup>, welche das aus  $\beta$ -Bromäthylamin erhaltliche



reducirt und letztere Base eingehend untersucht haben, habe ich die entsprechenden Umsetzungen, vom  $\beta$ -Brompropylamin ausgehend, durchgeführt.

Die zu meinen Versuchen erforderliche Brombase ist nach dem unten beschriebenen bequemerem Verfahren hergestellt worden.

Im Besitz grösserer Mengen derselben, habe ich ferner aus ihr einige neue Oxazoline und deren Umwandlungsproducte dargestellt.

#### I. Darstellung des $\beta$ -Brompropylaminbromhydrats.

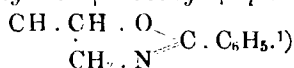
Wie bereits früher<sup>2)</sup> kurz mitgetheilt, kann man dies Salz direct aus dem Allylsenfö, also unter Umgehung des kostspieligen Allylamins, bereiten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2381.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1125.

150 g Allylsenföl und 300 ccm Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.49$ ) werden in einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Rückflusskühler 5—6 Std. gekocht, wobei sich das Senföl bis auf einige harzige Tropfen löst. Die dunkelbraune Lösung wird durch ein angesäuertes Filter filtrirt und nun mit Bromwasserstoff bei  $0^{\circ}$  gesättigt. Hierbei scheidet sich Bromammonium aus, da das angewandte Allylsenföl offenbar Allylrhodanat,  $(C_3H_5 \cdot SCN)$ , enthält, welches durch die Säure in Kohlensäure, Ammoniak und Allylmercaptan zerfallen ist. Auf letzteres dürfte auch der widerwärtige Geruch, der bei der Reaction auftrat, zurückzuführen sein. Die bromwasserstoffgesättigte Lösung wird in Schiessröhren 4 Stunden lang auf  $100^{\circ}$  erhitzt und dann auf dem Wasserbade abgedampft, wobei eine graubraune, krümlige, sehr hygroskopische Masse von rohem  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat hinterbleibt. Ausbeute ca. 280 g, d. h. 85 pCt. der Theorie.

## II. Darstellung des $\beta$ -Methyl- $\mu$ -phenyloxazolins.



Löst man 45 g des eben beschriebenen  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrates in 500 ccm Wasser, giebt 28 g Benzoylchlorid und portionsweise unter Kühlung und starkem Schütteln etwa 240 ccm 10-procentige Kalilauge hinzu, so scheiden sich zunächst graugelbe Oeltröpfchen aus; sie erstarren beim Schütteln zu einer graugelben, körnigen, knirschenden Masse, welche nach einiger Zeit im Mörtel zerrieben, mit kaltem Wasser gewaschen, abgesaugt und an der Luft getrocknet wird. Ausbeute: 45 g Brompropylbenzamid. Zur Umwandlung in das Methylphenyloxazolin wird das Amid in einem Kolben mit 100 ccm kochendem Wasser übergossen, schnell ca. 35 g 33-procentige Kalilauge zugefügt und sogleich das Oxazolin mit Dampf abgeblasen (Rückstand A), das man dem Destillat (1 L) nach Zusatz von Kochsalz mit Aether entzieht. Ausbeute 18—20 g, d. h. 60—66 pCt. der Theorie.

Die Base hat die Dichte  $d_4^{21} = 1.0726$  und folgende Siedepunkte:

bei 10	mm Druck = 117—120 $^{\circ}$ ,	bei 740 mm Druck = 242—243 $^{\circ}$ ,
» 12	» » = 122—124 $^{\circ}$ ,	» 755 » » = 243—245 $^{\circ}$ ,
» 14—15	» » = 125—130 $^{\circ}$ ,	» 765 » » = 244—246 $^{\circ}$ ,
» 17—18	» » = 135—140 $^{\circ}$ .	

Aus dem Rückstand A scheiden sich, wenn man ihn auf dem Wasserbad einengt und dann erkalten lässt, etwa 6 g  $\beta$ -Oxypropylbenzamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , vom Schmp. 92—93 $^{\circ}$  <sup>2)</sup> ab.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und Ph. Heymann, diese Berichte **23**, 2499.

<sup>2)</sup> Ph. Hirsch, diese Berichte **23**, 970.

### III. $\beta$ -Oxypropylbenzylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

*Darstellung.* Nach mannigfach variirten Versuchen, die Reduction des Oxazolins mit Natrium in Amylalkohol zum genannten Oxyamin mit möglichst guter Ausbeute durchzuführen, zeigte es sich, dass man bequemer und mit mindestens gleichem Erfolge Aethylalkohol verwenden kann. Ich verfuhr schliesslich wie folgt:

40 g Oxazolin in 1800 ccm absolutem Alkohol wurden allmählich mit 100 g Natrium (vierfache theoretische Menge) versetzt, das sich in kurzer Zeit löste. Sofort wird durch einen kräftigen Dampfstrom der Alkohol und unverändertes Oxazolin abgeblasen. Die neue Base ätherte man aus dem alkalischen Rückstand aus und verjagte den Aether. Man erhält etwa 38 g braunes, zähflüssiges Oel, welches mit wässriger Oxalsäure angerührt und durch ein angesäuertes Filter filtrirt, ein klares, gelbes Filtrat liefert. Man macht dann das Oxyamin mit Kalilauge frei, äthert es aus und fractionirt es im Vacuum. Bei 7 mm Druck gewann man folgende Fractionen:

Vorlauf . . . . .	120—135°,
Hauptmenge . . . . .	136—150°,
Nachlauf . . . . .	150—160°.

Die Hauptmenge lieferte beim nochmaligen Fractioniren mit dem aus Vorlauf und Nachlauf gewonnenen Product bei 136—140° und 7 mm Druck etwa 20 g  $\beta$ -Oxypropylbenzylamin, d. h. 48 pCt. der Theorie.

*Eigenschaften.* Das  $\beta$ -Oxypropylbenzylamin ist eine dickliche, farblose, stark lichtbrechende, fast geruchlose Flüssigkeit, die mit stark alkalischer Reaction in Wasser mässig löslich ist. An der Luft wird es zunächst durch Wasseranziehung dünnflüssig, nach einiger Zeit ist es in ein strahlig-krystallinisches Carbonat übergegangen. Das specifische Gewicht ist  $d_{4}^{15} = 1.0145$ . Es siedet bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt und

bei 7 mm Druck zwischen	136—140°,
» 13 » » »	143—146°,
» 15 » » »	147—149°,
» 19 » » »	151—154°.

0.2520 g Sbst. : 0.6665 g  $\text{CO}_2$ , 0.2116 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.3062 g Sbst. : 0.8095 g  $\text{CO}_2$ , 0.2572 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2974 g Sbst. : 0.7872 g  $\text{CO}_2$ , 0.2495 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2594 g Sbst. : 19.2 ccm N (20°, 766 mm.)

0.2235 g Sbst. : 16.6 ccm N (20°, 768 mm.)

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$ . Ber. C 72.73, H 9.09, N 8.48.  
Gef. » 72.15, 72.12, 72.21, » 9.33, 9.40, 9.38, » 8.55, 8.60.

*Salze:* Chlorhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ , krystallisirt aus Essigester in dünnen, rechtwinkligen, schmalen Tafeln und ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich. Schmp. 119—120°.

0.1239 g Sbst.: 0.2696 g  $\text{CO}_2$  und 0.0914 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1465 g Sbst.: 8.8 ccm N bei  $13^\circ$  und 750 mm Druck.

0.1768 g Sbst.: 0.1264 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOCl}$ . Ber. C 59.55, H 7.95, N 6.94, Cl 17.62.

Gef. » 59.40, » 8.19, » 7.00, » 17.65.

Das Bromhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HBr}$ , krystallisirt aus Essigester-Alkohol in glänzenden, rautenförmigen Täfelchen und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Schmp.  $122^\circ$ .

0.2081 g Sbst.: 0.1588 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOBr}$ . Ber. Br 32.52. Gef. Br 32.47.

Das Jodhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HJ}$ , schiesst aus Essigester + Alkohol in rechtwinkligen, dünnen Täfelchen vom Schmp.  $118 - 119^\circ$  an.

0.2508 g Sbst.: 0.2006 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOJ}$ . Ber. J 43.34. Gef. J 43.20.

Das Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , bildet gelbe, rautenförmige Tafeln vom Schmp.  $127 - 128^\circ$ .

0.1594 g Sbst.: 20.5 ccm N bei  $26^\circ$  und 764 mm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$ . Ber. N 14.22. Gef. N 14.36.

Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , wird aus wenig warmem Wasser in dunkel rothgelben, rhombischen Tafeln vom Schmp.  $185^\circ$  (unter Zerfall) erhalten.

0.3444 g Sbst.: 0.0902 g Pt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 26.28. Gef. Pt 26.19.

Das Goldsalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HAuCl}_4$ , tritt in kleinen, gelben, rautenförmigen Täfelchen auf. Schmp.  $114^\circ$ .

0.2418 g Sbst.: 0.0938 g Au.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOAuCl}_4$ . Ber. Au 38.90. Gef. Au 38.84.

Das Nitrosamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON} \cdot \text{NO}$ , wird in dunkelgelben Oeltropfen erhalten, wenn man 1 g Oxypropylbenzylamin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure löst, und 0.5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser unter Kühlung zufügt.

0.1740 g Sbst.: 0.3945 g  $\text{CO}_2$ , 0.1175 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1958 g Sbst.: 26.2 ccm N ( $29^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 61.85, H 7.22, N 14.44.

Gef. » 61.83, » 7.50, » 14.62.

$\beta$ -Chlorpropylbenzylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

2g  $\beta$ -Oxypropylbenzylaminchlorhydrat werden mit 20 ccm stärkster Salzsäure im Rohr 8 Tage lang auf  $100^\circ$  erhitzt, die kaum gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft, und die verbleibende, etwas klebrige, graubraune Salzmasse auf Thon gestrichen. Durch Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Aether wird sie rein weiss erhalten; sie schiesst aus Essigester in kleinen, weissen, glänzenden Schüppchen (ca. 0.7 g) vom Schmp.  $158 - 159^\circ$  an und besteht aus  $\beta$ -Chlorpropylbenzylaminchlorhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClN} \cdot \text{HCl}$ :

0.1252 g Sbst.: 0.2505 g  $\text{CO}_2$ , 0.0802 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1222 g Sbst.: 6.7 ccm N (15°, 758 mm).

0.2004 g Sbst.: 0.2575 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NCl}_2$ . Ber. C 54.55, H 6.82, N 6.36, Cl 32.27.

Gef. » 54.58, » 7.17, » 6.40, » 31.77.

Das Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , fällt aus dem Chlorhydrat durch Natriumpikratlösung als wolkige, später körnige Fällung, welche aus wenig absolutem Alkohol in kleinen, gelben, rautenförmigen Blättchen anschießt.

0.1448 g Sbst.: 18.4 ccm N (26°, 746 mm).

0.2196 g Sbst.: 0.0742 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cl}$ . Ber. N 13.58, Cl. 8.60.

Gef. » 13.83, » 8.35.

$\beta$ -Jodpropylbenzylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

Das Jodhydrat dieser Base,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NJ} \cdot \text{HJ}$ , wird erhalten, wenn man 2 g  $\beta$ -Oxypropylbenzylaminjodhydrat mit 20 ccm durch Jodphosphonium entfärbter rauchender Jodwasserstoffsäure 5 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. Die entstandene blättrige Krystallmasse wurde auf einen Platinconus abgesaugt und zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und schießt aus heissem Wasser in schönen, weissen, rechtwinkligen Tafeln an, welche bei 168—169° unter vorhergehender Braunfärbung und Sinterung schmelzen.

0.1542 g Sbst.: 0.1688 g  $\text{CO}_2$ , 0.0548 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2732 g Sbst.: 8.4 ccm N (17°, 756 mm).

0.1756 g Sbst.: 0.2055 g  $\text{AgJ}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NJ}_2$ . Ber. C 29.78, H 3.72, N 3.47, J 63.03.

Gef. » 29.86, » 3.98, » 3.55, » 63.23.

Das Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NJ} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , krystallisirt aus etwa 60-proc. Alkohol in wohl ausgebildeten, hellgelben, rechtwinkligen Tafeln vom Schmp. 111—112°.

0.1655 g Sbst.: 16.4 ccm N (20°, 752 mm).

0.2985 g Sbst.: 0.1372 g  $\text{AgJ}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_7\text{J}$ . Ber. N 11.11, J 25.20.

Gef. » 11.22, » 24.83.

$\beta$ -Brompropylbenzylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

Reines  $\beta$ -Oxypropylbenzylaminbromhydrat wird mit rauchender Bromwasserstoffsäure 4 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Eindampfen verbleibt ein schon fast farbloses Präparat, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder Wasser für die weitere Verarbeitung rein genug ist. Die Ausbeute an Bromhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NBr} \cdot \text{HBr}$ , beträgt etwa 60 pCt. der Theorie.

0.1776 g Sbst.: 0.2545 g CO<sub>2</sub>, 0.0806 g H<sub>2</sub>O.

0.1917 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 754 mm).

0.1958 g Sbst.: 0.2376 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. C 38.84, H 4.85, N 4.53, Br 51.78.

Gef. » 38.87, » 5.04, » 4.60, » 51.68.

Das Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol, worin es leicht, oder aus Wasser, worin es weniger löslich ist, in glänzenden, weissen Schüppchen vom Schmp. 170—171°. Das Pikrat C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NBr · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> krystallisirt aus etwa 50 proc. Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 125—126°.

0.1762 g Sbst.: 0.2725 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O.

0.1227 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 752 mm).

0.1635 g Sbst.: 0.0665 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>. Ber. C 42.01, H 3.72, N 12.25, Br 17.52.

Gef. » 42.18, » 3.97, » 12.41, » 17.31.

Dimethylbenzylpiperazin, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> · N  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$  N · C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.

6 g reinsten β-Brompropylbenzylaminbromhydrats wurden in 15 ccm Wasser mit dem Doppelten der berechneten Menge Kalilauge versetzt und durch einen kräftigen Dampfstrom die flüchtige Base abgetrieben. Zuerst condensirten sich im Kühler ölige, angenehm aromatisch riechende Tröpfchen, nachher ging ein klares wässriges Destillat (A) mit alkalischer Reaction über. Die Destillation wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction im Destillate fortgesetzt. Im Destillirkolben verblieb mit der Lauge eine zähe, graubraune Masse (P). Das wässrige Destillat (A), welches die flüchtige Base zum Theil gelöst, zum Theil in Form von Oeltröpfchen enthielt, wurde mit Bromwasserstoffsäure eingedampft und dann mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Das nach dem Abdampfen der Säure Verbliebene wurde aus wenig absolutem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 170—172°, auch liess sich ein Pikrat vom Schmp. 124—127° herstellen; darnach lag also Brompropylbenzylamin (siehe oben) vor.

Ich wage nun nicht zu entscheiden, ob die bromfreie Base des Destillats aus Isoallylbenzylamin, CH<sub>3</sub> · CH : CH · NH · C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, oder Allylbenzylamin, CH<sub>2</sub> : CH · CH<sub>2</sub> · NH · C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, bestanden hat; denn auch letzteres könnte beim Eindampfen mit Bromwasserstoff diese Säure an die Doppelbindung angelagert haben. Wahrscheinlich ist aber, dass Ersteres vorhanden war, weil β-Brompropylamin mit Kali destillirt nicht Allylamin, sondern Isoallylamin<sup>1)</sup> ergibt.

Um das Dimethyldibenzylpiperazin zu isoliren, löst man die Masse (P) mit verdünnter, warmer Bromwasserstoffsäure, scheidet aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2747.

der Lösung durch Verdünnen mit Wasser Harz aus, filtrirt, kocht mit Thierkohle und lässt unter kräftigem Umschütteln völlig erkalten. Nach dem Filtriren ist die Lösung nur noch schwach gefärbt; sie wird auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Schon in der noch warmen Flüssigkeit bilden sich an der Oberfläche glitzernde Nadelchen, welche schliesslich die ganze Lösung durchsetzen. Die Krystalle werden abgesaugt (Mutterlauge B), in Wasser gelöst und mit Kalilauge versetzt; es entsteht ein weisser, pulveriger Niederschlag, der mit Aether extrahirt wird. Nach dem freiwilligen Verdunsten desselben erhält man schöne, dünne, durchsichtige, rhombische Tafeln. Schmp. 105—106°.

Den Analysen zufolge sind sie das genannte Piperazinderivat.

0.1028 g Sbst.: 0.3078 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O.

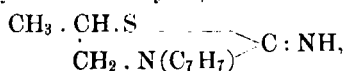
0.0992 g Sbst.: 8.2 ccm N (14°, 758 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.63, H 8.84, N 9.53.

Gef. » 81.67, » 8.19, » 9.70.

Die Base giebt ein schwerlösliches Chromat, Ferrocyanat, Bromhydrat und Chlorhydrat, ein schönes Gold- und Platin-Salz. Die schlechte Ausbeute (0.36 g) ist jedenfalls dadurch bedingt, dass aus dem angewendeten  $\beta$ -Brompropylbenzylamin durch das Kali zum Theil  $\beta$ -Oxypropylbenzylamin zurückgebildet wird, welches denn auch in der That aus der Mutterlauge (B) als Bromhydrat (Schmp. 122°) isolirt werden konnte.

Propylen- $\nu$ -benzyl- $\psi$ -thioharnstoff<sup>1)</sup>,



scheidet sich als Rhodanat, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S · HSCN, und zwar als ein beim Erkalten erstarrendes Oel ab, wenn man 7 g  $\beta$ -Brompropylbenzylaminbromhydrat und 5 g Rhodankalium, in 15 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbade völlig eintrocknet; die nach dem Erkalten gepulverte Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen und der Rest aus warmem Wasser umkrystallisirt, wobei das Rhodanat in Nadelbüscheln vom Schmp. 126—127° anschießt. (Ausbeute 3.6 g = 60 pCt. der Theorie.)

0.1702 g Sbst.: 0.3388 g CO<sub>2</sub>, 0.0898 g H<sub>2</sub>O.

0.1565 g Sbst.: 22.0 ccm N (20°, 752 mm.)

0.1434 g Sbst.: 0.2540 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 54.34, H 5.66, N 15.85, S 24.15.

Gef. » 54.30, » 5.90, » 15.92, » 24.36.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, S. 2385, Z. 5 und 8—9 von oben ist Name und Formel abzuändern wie folgt:



Der freie  $\psi$ -Thioharnstoff fällt durch Alkali als dickes, gelbes Oel aus, das alkalisch reagiert und sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst; es wurden daraus folgende Salze bereitet:

Das Chlorhydrat,  $C_{11}H_{14}N_2S \cdot HCl$ , wurde aus wenig absolutem Alkohol mit etwas Aether in kleinen, glänzenden, rhombischen Täfelchen gewonnen. Schmp. 215 — 216°.

0.2558 g Sbst. lieferten 0.1508 g  $AgCl$ .

$C_{11}H_{15}N_2S \cdot Cl$ . Ber.  $Cl$  14.67. Gef.  $Cl$  14.58.

Das Chloroplatinat,  $(C_{11}H_{14}N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , bildet kurze, derbe, dunkelorange-rote Prismen; in Wasser sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 216—218° unter Braunfärbung und Zersetzung.

0.3188 g Sbst.: 0.0758 g  $Pt$ .

$C_{22}H_{30}N_4S_2PtCl_6$ . Ber.  $Pt$  23.65. Gef.  $Pt$  23.77.

Das Goldsalz,  $C_{11}H_{14}N_2S \cdot HAuCl_4$ , stellt schwer lösliche, schöne, citronengelbe Nadelchen dar und schmilzt bei 146—148° unter Gasentwicklung.

0.3048 g Sbst.: 0.1102 g  $Au$ .

$C_{11}H_{15}SN_2AuCl_4$ . Ber.  $Au$  35.99. Gef.  $Au$  36.15.

Das Pikrat,  $C_{11}H_{14}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$ , stellt derbe, dunkelgelbe, gezahnte Nadeln vom Schmp. 117—119° dar.

0.1456 g Sbst.: 20.2 ccm  $N$  (14°, 757 mm).

$C_{17}H_{17}N_5SO_7$ . Ber.  $N$  16.09. Gef.  $N$  16.26.

Die Oxydation des Propylenbenzyl- $\psi$ -thioharnstoffs führte ich nach der Methode von Andreasch<sup>1)</sup> aus.

2 g  $\psi$ -Thioharnstoff wurden in 20 ccm eines Gemisches aus gleichen Theilen rauchender Salzsäure und Wasser mit 1.2 g fein gepulvertem Kaliumchlorat bei gewöhnlicher Temperatur allmählich (2 Stunden) versetzt. Die Flüssigkeit wurde grün und schied harzige, gelbe Oeltropfen aus, welche nach einigen Stunden zu einer weissgelben Masse erstarrten. Letztere schoss aus absolutem Alkohol in kurzen, glänzendweissen Nadeln vom Schmp. 125 — 126° an, die gegen Erwartung Halogen enthielten und den Analysen zufolge die Formel  $C_{11}H_{13}N_2ClSO_2$  besitzen:

0.1392 g Sbst.: 0.2475 g  $CO_2$ , 0.0630 g  $H_2O$ .

0.1534 g Sbst.: 0.2725 g  $CO_2$ , 0.0688 g  $H_2O$ .

0.1520 g Sbst.: 13.5 ccm  $N$  (18°, 764 mm).

0.1325 g Sbst.: 11.8 ccm  $N$  (20°, 766 mm).

0.2532 g Sbst.: 0.1368 g  $AgCl$  und 0.2224 g  $BaSO_4$ .

$C_{11}H_{13}N_2ClSO_2$ . Ber.  $C$  48.44,  $H$  4.77,  $N$  10.28.

Gef. » 48.50, 48.46, » 5.06, 5.02, 10.31, 10.27.

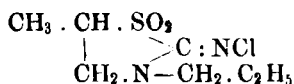
Ber.  $Cl$  13.03,  $S$  11.74.

Gef. » 13.36, » 12.08.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 4, 134; vergl. auch B. Prager, diese Berichte 22, 2994.



Da die Verbindung beim 6-stündigen Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220—230° unter Bildung von  $\beta$ -Methyltaurin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , Kohlensäure, Ammoniak und Auftreten eines süßlichen Geruchs (Benzylchlorid?) zerlegt wird, dürfte sie die Constitution



besitzen.

#### IV. Ueber einige Oxazoline.

##### 1. $\beta$ , $\mu$ -Dimethyloxazolin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ .

Man kocht 50 g trocknes  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat mit 150 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler, wobei Bromwasserstoff entweicht, dann destillirt man das überschüssige Essigsäureanhydrid resp. die entstandene Essigsäure im Vacuum bei 60—90° ab und erhält etwa 60 g eines zähen, braunen, dicken Rückstandes, der unter starker Abkühlung in ca. 30 g Wasser gelöst und in 3 Theile getheilt wird. Diese destillirt man einzeln mit starker Kalilauge (je 8.5 g KOH) schnell aus einer Kupferretorte, bis man je 10 ccm Destillat aufgefangen hat. Aus letzterem scheidet festes Kali ein gelbes, dünnflüssiges Oel (zusammen 5.5 g) ab, das erst über festem Kali, dann über Natrium 24 Stunden lang getrocknet, die gewünschte Base vom Sdp. 117—119° (Ausbeute 3.5 g, d. h. 15 pCt. der Theorie) ergibt: 0.2434 g Sbst.: 0.5388 g  $\text{CO}_2$ , 0.2022 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ . Ber. C 60.61, H 9.09.

Gef. » 60.39, » 9.25.

Das Dimethyloxazolin ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von süßlich-pyridinartigem Geruch. Sdp. 117—119° (Faden ganz in Dampf). Es siedet also 35° niedriger, als das entsprechende Dimethylthiazolin (Sdp. 152°)<sup>1)</sup>, sodass dieselbe Siedepunktsdifferenz wie zwischen Methyloxazolin (Sdp. 110°) und Methylthiazolin (Sdp. 145°), resp.  $\mu$ -Phenyloxazolin (242°) und  $\mu$ -Phenylthiazolin (Sdp. 276°) vorhanden ist<sup>2)</sup>. An der Luft zieht es begierig Wasser an, verdunstet sehr leicht und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Es giebt gut krystallisirende Salze, z. B.:

Das Pikrat,  $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ; schöne, kleine, hellgelbe, rautenförmige Täfelchen vom Schmp. 114—115°, fällt aus der mit Salzsäure in der Kälte neutralisirten Lösung durch Natriumpikratlösung aus:

0.1556 g Sbst.: 23.6 ccm N 18°, 754 mm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8$ . Ber. N 17.07. Gef. N 17.38.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2611. <sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2436.

Das Chloroplatinat,  $(C_5H_9NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , scheidet sich aus alkoholischer Lösung in feinen, gelborangefarbenen, büschelig-verwachsenen, leicht in Wasser löslichen Nadeln ab, welche bei  $188-190^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

0.1944 g Sbst.: 0.0620 g Pt.

$C_{10}H_{20}N_2O_2PtCl_6$ . Ber. Pt 31.99. Gef. Pt 31.89.

Das Chloraurat,  $C_5H_9NO \cdot HAuCl_4$ , stellt flache, gezahnte Nadeln dar.

0.1734 g Sbst.: 0.0776 g Au.

$C_5H_9NOAuCl_4$ . Ber. Au 44.78. Gef. Au 44.75.

Wie alle bisher untersuchten Oxazoline beim Erhitzen der Lösungen ihrer salzsauren Salze unter Aufnahme von Wasser in die betreffenden Amidoester sich umwandeln, so geht auch das Dimethyloxazolin über in

Amidoisopropylacetat,  $CH_3 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

Dampft man nämlich eine wässrige Lösung von Dimethyloxazolin mit der äquimolekularen Menge Salzsäure auf dem Wasserbade vollständig ein, so hinterbleibt ein klarer Syrup, welcher nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator unvollkommen erstarrt und an der Luft sogleich wieder zerfließt. Seine wässrige Lösung wird mit Natriumpikrat und Goldchlorid nicht mehr gefällt. In absolutem Alkohol mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt, liefert er eine mikrokrySTALLINISCHE Fällung, welche aus heissem, wasserhaltigem Alkohol in glänzenden gelben, Schüppchen anschießt, die bei  $207-209^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen stimmen auf das Chloroplatinat,  $(C_5H_{11}NO)_2H_2PtCl$  des Amidoisopropylacetats.

0.1338 g Sbst.: 0.0922 g  $CO_2$ , 0.0486 g  $H_2O$ .

0.1188 g Sbst.: 4.6 ccm N ( $15^\circ$ , 756 mm).

0.2632 g Sbst.: 0.0788 g Pt.

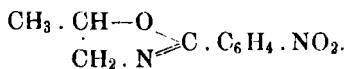
$C_{10}H_{21}N_2PtCl_6O_1$ . Ber. C 18.65, H 3.73, N 4.35, Pt 30.20.

Gef. » 18.80, » 4.06, » 4.51, » 29.94.

Die Ausbeute an Amidoester war im Verhältnis zum angewandten Dimethyloxazolin nur gering, weil ein Theil des letzteren beim Eindampfen der salzsauren Lösung in Essigsäure und  $\beta$ -Oxypropylamin zerfällt; letzteres wurde als Benzoylverbindung (Schmp.  $92-93^\circ$ ) nachgewiesen.

Aus  $\beta$ -Brompropylamin und *m*-Nitrobenzoylchlorid hat P. Einfeldt<sup>1)</sup>  $\beta$ -Brompropyl-*m*-nitrobenzamid und hieraus das  $\beta$ -Methyl- $\mu$ -nitrophenyloxazolin gewonnen. Zur Vervollständigung der Reihe habe ich die entsprechenden *ortho*- und *para*-Verbindungen hergestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3220—26.

2.  $\beta$ -Methyl- $\mu$ -*o*-nitrophenyloxazolin,

Löst man 12 g  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat in 150 ccm Wasser, giebt 10 g *o*-Nitrobenzoylchlorid und allmählich 17 ccm 6.6-fach normaler Kalilauge unter kräftigem Umschütteln hinzu, so scheidet sich das erwartete  $\beta$ -Brompropyl-*o*-nitrobenzamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , in weissen Körnern und Klumpen aus, die man absaugt, mit kaltem Wasser auswäscht und an der Luft trocknet. Aus Benzol schiesst der Körper in langen Nadeln vom Schmp. 104—105° an.

0.2282 g Sbst.: 0.1488 g AgBr.

0.1656 g Sbst.: 14 ccm N (12°, 758 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrO}_3$ . Ber. Br 27.87, N 9.75.

Gef. » 27.75, » 10.00.

Zur Ueberführung in das Oxazolin giebt man zu einer Lösung von 5 g Amid in wenig heissem Alkohol 7.5 ccm 2.6-fach normaler alkoholischer Kalilauge, kocht einmal auf, verdünnt dann mit viel Wasser und zieht die dabei entstandene, milchige Trübung mit Aether aus, welcher die Base, ein bei 173—176° und 8 mm Druck siedendes, fast farbloses, stark lichtbrechendes, dickes Oel von angenehm aromatischem Geruch, aufnimmt. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es sehr leicht, in Wasser schwer löslich, mit Wasserdampf kaum flüchtig. Ausbeute: ca. 2 g = 56 pCt. der Theorie.

0.1556 g Sbst.: 0.3312 g  $\text{CO}_2$ , 0.0718 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1782 g Sbst.: 21.8 ccm N (19°, 748 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.60.

Gef. » 58.04, » 5.16, » 13.84.

*Salze.* Das Chlorhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$ , fällt auf Zusatz alkoholischer Salzsäure zu einer gekühlten alkoholischen Lösung des Oxazolins in feinen, langen Nadeln vom Schmp. 119—120° aus.

0.2556 g Sbst.: 0.1502 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ . Ber. Cl 14.64. Gef. Cl 14.53.

Das Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , scheidet sich aus alkoholischer Lösung der Componenten allmählich in seidenglänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 129—130° aus.

0.1832 g Sbst.: 25.4 ccm N (18°, 766 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_{10}$ . Ber. N 16.09. Gef. N 16.14.

Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , erhält man aus alkoholischer Lösung in dunkel-orangefarbenen, dicken, kurzen Nadelchen. Schmp. 187—188° unter Zersetzung.

0.3674 g Sbst.: 0.0865 g Pt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 23.66. Gef. Pt 23.54.

Amidoisopropyl-*o*-nitrobenzoat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , hinterbleibt als krystallinisches, hygroskopisches Chlorhydrat beim Einengen der wässrigen Lösung des Chlorhydrates der vorbeschriebenen Base und wurde in Form der beiden folgenden Salze charakterisirt:

Das Chloroplatinat,  $(C_{10}H_{12}N_2O)_2H_2PtCl_6$ , krystallisirt in hellorangefarbenen, kurzen Nadelchen. In Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, schmilzt es bei  $215^0$  unter Zersetzung.

0.1544 g Sbst.: 0.1592 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O.

0.3096 g Sbst.: 0.0702 g Pt.

$$\text{C}_{90}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{O}_8\text{PtCl}_6. \quad \text{Ber. C } 27.99, \text{ H } 3.03, \text{ Pt } 22.66.$$

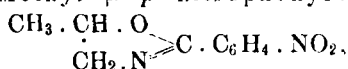
Gef. » 28.13, » 3.29, » 22.71.

Das Pikrat,  $C_{10}H_{12}N_2O_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , schießt aus etwa 20proc. Alkohol in hellgelben Prismen an. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 176—178°.

0.1446 g Sbst.: 19.4 ccm N (14°, 754 mm).

 $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_{11}$ . Ber. N 15.45. Gef. N 15.66.

3.  $\beta$ -Methyl- $\mu$ -*p*-nitrophenyloxazolin.



Zu einer Lösung von 12 g  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat in 200 ccm Wasser fügt man 10 g *p*-Nitrobenzoylchlorid, in 50 ccm Benzol gelöst, und dann die berechnete Menge Kalilauge portionsweise hinzu, schüttelt kräftig und anhaltend durch und saugt die weisse, schaumige Emulsion nach 2 Stunden ab; dabei bleibt auf dem Filter eine weisse, amorphe Masse (B), welche aus wenig siedendem Benzol oder absolutem Alkohol in schönen, langen, ganz schwach grüngelblichen Nadeln vom Schmp. 135° anschießt und das erwartete

**$\beta$ -Brompropyl-*p*-nitrobenzamid**

darstellt.

0.1756 g Sbst.: 0.1155 g AgBr.

0.1425 g Sbst.: 11.9 ccm N (12°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}N_2BrO_3$ . Ber. Br 27.87, N 9.75,

Gef. » 27.90, » 9.90.

Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. Die Ausbeute ist befriedigend.

Löst man das Amid in wenig heissem Alkohol, giebt die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge hinzu, kocht einmal auf und verdünnt die braune Lösung mit Wasser, so fällt das entsprechende Oxazolin in Form weisser Flocken aus; es wird abgesaugt, in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, durch Ammoniak niedergeschlagen und aus etwa 70 proc. Alkohol umkrystallisirt. Das  $\beta$ -Methyl- $\mu$ -*p*-nitrophenyloxazolin bildet dünne, rechtwinklige, weissgelbe Tafeln vom Schmp. 134—135°, ist mit Wasserdampf kaum flüchtig, in Alko-

hol, Aether und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Ausbeute: 50—60 pCt. der Theorie.

0.1622 g Sbst.: 0.3452 g CO<sub>2</sub>, 0.0766 g H<sub>2</sub>O.

0.1524 g Sbst.: 17.8 ccm N (16°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.60.

Gef. » 58.06, » 5.28, » 13.58.

Das Chloroplatinat, (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, krystallisirt in schön dunkel rothgelben, langen, derben, zugespitzten Nadeln und schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

0.2514 g Sbst.: 0.0594 g Pt.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 23.66. Gef. Pt 23.63.

Das Pikrat, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, bildet feine, dünne, verfilzte, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 185—186°.

0.1792 g Sbst.: 24.5 ccm N (12°, 758 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>. Ber. N 16.09. Gef. N 16.19.

Amidoisopropyl-*p*-nitrobenzoat,

CH<sub>3</sub>.CH(CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>).O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>.

entsteht analog der *o*-Verbindung.

Sein Chlorhydrat, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.HCl, bildet Blättchen (aus Wasser): Schmp. 191—192° unter Sinterung und Bräunung.

0.1364 g Sbst.: 0.0748 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. Cl 13.62. Gef. Cl 13.56.

Das Chloroplatinat, (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, hell orange-farbene Nadelchen, ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich; Schmp. 191—193° unter Zersetzung.

0.2608 g Sbst.: 0.0588 g Pt.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 22.66. Gef. Pt 22.55.

Das Pikrat, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, kleine, verästelte, hellgelbe Nadelchen; Schmp. 168—169° unter vorübergehender Sinterung.

0.1356 g Sbst.: 18.1 ccm N (14°, 754 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>11</sub>. Ber. N 15.45. Gef. N 15.58.

Das freie Amidoisopropyl-*p*-nitrobenzoat fällt durch Ammoniak aus der Lösung des Chlorhydrats allmählich in feinen, winzigen Nadelchen aus und schießt aus heissem Wasser in schönen, perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmp. 167—168° an.

0.1306 g Sbst.: 0.2562 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O.

0.1224 g Sbst.: 13.7 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 53.57, H 5.35, N 12.51.

Gef. » 53.51, » 5.62, » 12.67.