

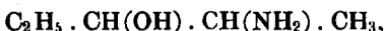
164. Ernst Jänecke: Ueber Amidodiäthylketon und  
Amidodiäthylcarbinol.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.]

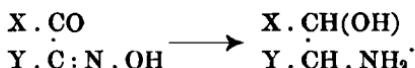
(Eingegangen am 10. April.)

Der erste Theil der vorliegenden Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen über Amidoketone, welche von Hrn. Professor Gabriel und seinen Schülern ausgeführt worden sind. Das von mir dargestellte Amidodiäthylketon,  $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ , reiht sich den bisher gewonnenen fetten Amidoketonen an, welche die Amidogruppe an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthalten. Diese sind: Amidoaceton<sup>1</sup>), Amidoäthylmethylketon<sup>2</sup>), Amidopropylmethylketon<sup>3</sup>), Amidobutylmethylketon<sup>2</sup>), Amidohexylmethylketon<sup>4</sup>), Isoamylamidoaceton<sup>4</sup>).

Der zweite Theil der Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit der Darstellung von Amidodiäthylcarbinol,



welches durch Reduction sowohl von Amidodiäthylketon, als auch von Isonitrosodiäthylketon mit Natriumamalgam in saurer Lösung bereitet wurde. Diese Darstellung eines secundären Aminoalkohols lässt sich leicht verallgemeinern, sobald die entsprechenden Isonitrosoketone gegeben sind:



I. Amidodiäthylketon,  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot C_2H_5$ .

Zur Darstellung von Amidodiäthylketonchlorhydrat werden 11.5 g Isonitrosodiäthylketon<sup>5</sup>) allmählich in eine mit Wasser gekühlte Lösung von 45 g krystallisiertem Zinchlorür in 65 ccm rauchender Salzsäure eingetragen. Die entstandene hellgelbe Lösung entzinnt und concentriert man genau nach der für die Bereitung des Amidoacetonchlorhydrats (diese Berichte 26, 2200) gegebenen Vorschrift und gewinnt schliesslich im Vacuum einen gelblichen Syrup, welcher mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen, vom Salmiak abfiltrirt und soweit eingeengt wird, dass

<sup>1</sup>) Gabriel und Pincus, diese Berichte 26, 2199.

<sup>2</sup>) Künne, diese Berichte 28, 2036.

<sup>3</sup>) Gabriel und Pincus, diese Berichte 26, 2208; Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1037; Kalischer, diese Berichte 28, 1513.

<sup>4</sup>) Behr-Bregowski, diese Berichte 30, 1515.

<sup>5</sup>) Dargestellt nach Claisen und Manasse, diese Berichte 22, 527; die Ausbeute betrug 8.5—12.7 g aus 17.2 g Diäthylketon, d. h. 37—55 pCt. der Theorie. Der Isonitrosokörper schmilzt bei 69—72°.

sich beim Stehen im Exsiccator nadelförmige Krystalle abscheiden. Dieselben sind hygroskopisch. Ihre Lösung reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Durch Zusatz von absolut trocknem Aether zu der alkoholischen Lösung kann man das salzaure Amidodiäthylketon als rein weisse, seidenglänzende Krystalle fallen.

Das bei 100° getrocknete Salz schmilzt bei 128° zu einer gelben Flüssigkeit.

0.1963 g Sbst.: 0.3123 g CO<sub>2</sub>, 0.1647 g H<sub>2</sub>O.

0.1724 g Sbst.: 0.1809 g AgCl.

0.3302 g Sbst.: 28.9 ccm N (26°, 757 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NOCl. Ber. C 43.63, H 8.75, N 10.21, Cl 25.78.

Gef. » 49.39, » 9.32, » 10.04, » 25.94.

Der Versuch, aus der concentrirten wässrigen Lösung des salzauren Amidodiäthylketons mit Hülfe von festem kohlensaurem Kali das Amidodiäthylketon selbst darzustellen, scheiterte, da sich sofort, selbst bei möglichstem Abschluss von Luft, ein stark nach Pyrazin riechendes Oel abschied, welches keine reducirenden Eigenschaften zeigte und unter einem Druck von ca. 30 mm bei 115° siedete, was mit den Angaben von Gabriel und Posner (diese Berichte 27, 1037), das Diäthyldimethylpyrazin siede bei 756 mm Druck zwischen 210 — 212°, wohl harmonirt. Das Oel erstarrte mit Wasser leicht zu einem Hydrat.

Das Pikrat, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO · C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, scheidet sich ab, wenn 0.7 g salzaures Salz mit einer warmen Lösung von 1.2 g Pikrinsäure in 5 ccm Normalnatronlauge und 15 ccm Wasser versetzt wird; es bildet hellgelbe kleine Rhomboeder vom Schmp. 132°.

0.1893 g Sbst.: 0.2743 g CO<sub>2</sub>, 0.0800 g HO<sub>2</sub>.

0.1653 g Sbst.: 24.4 ccm N (14°, 758 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 39.98, H 4.25, N 17.01.

Gef. » 40.37, » 4.80, » 17.13.

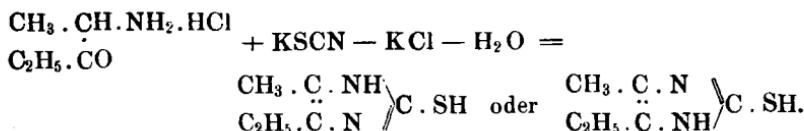
Um das Chloroplatinat, (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, zu erhalten, werden 2 g Chlorhydrat in 10 ccm Alkohol mit 10 ccm alkoholischer Platinchloridlösung (10 proc.) versetzt, der geringe Niederschlag von Platinsalmiak abfiltrirt und zum Filtrat mit noch 50 ccm zehnprozentiger Platinchloridlösung gefügt; es scheiden sich allmählich schöne, gelbe, längliche Krystalle ab, welche nach vorhergehendem Sintern bei 154° schmelzen.

0.1753 g Sbst.: 0.0561 g Pt.

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> Ber. Pt. 31.98. Gef. 32.00.

Aethylmethyimidazolyl- $\mu$ -mercaptan, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S, scheidet sich in seidenglänzenden, in kochendem Wasser löslichen Nadeln ab, wenn man eine Lösung von äquimolekularen Mengen Amidodiäthyl-

ketonchlorhydrat mit Rhodankalium auf dem Wasserbade erwärmt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



0.1963 g Sbst.: 0.3630 g CO<sub>2</sub>, 0.1283 g H<sub>2</sub>O.

0.1753 g Sbst.: 0.2903 g BaSO<sub>4</sub>.

0.1893 g Sbst.: 31.2 ccm N (13°, 785 mm).

·C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 50.65, H 7.05, N 19.76, S 22.55.

Gef. » 50.43, » 7.26, » 19.42, » 22.77.

Die vorliegende Verbindung ist isomer — vielleicht identisch — mit der Verbindung, welche Gabriel und Posner<sup>1)</sup> mit Hilfe von Rhodankalium aus Amidopropylmethylketon nach der Gleichung



dargestellt haben und für welche, da sie analog bereitet worden ist, dieselben beiden Constitutionsformeln in Betracht kommen. Bei dem Versuch, durch eine Schmelzpunktsbestimmung beider Körper nebeneinander die Identität festzustellen, schwärzten sie sich gleichmässig von etwa 270° an, ohne dass sich ein scharfer Schmelzpunkt wegen der starken Schwärzung wahrnehmen liess. Doch wird die Identität durch einen Vergleich des Goldsalzes und Pikrates des Aethylmethyliimidazols, welches aus den Schwefelkörpern verschiedener Herkunft bereitet wurde, wahrscheinlich gemacht.

#### Aethylmethyliimidazol.

Die Oxydation der Mercaptoverbindung mit Salpetersäure sowie mit Aethylnitrit lieferte nur schlechte Ausbeuten an Aethylmethyliimidazol. Die Oxydation mit Salpetersäure wurde in der Weise ausgeführt, dass in verdünnte warme Salpetersäure nach und nach die Mercaptoverbindung eingetragen, die entstandene Schwefelsäure mit der gerade nöthigen Menge salpetersauren Baryts gefällt und die Lösung nach dem Filtriren zur Trockne gebracht wurde. Es hinterblieb ein gelblicher sirupähnlicher Körper, der, in Wasser gelöst, mit Goldchlorid resp. Pikrinsäure krystallinische Fällungen ergab.

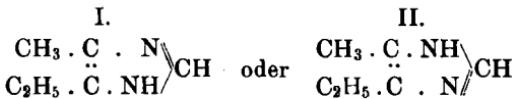
Zur Oxydation mit Aethylnitrit löste ich 1 g Aethylmethyliimidazolylmercaptan zugleich mit 1.84 g Baryumnitrat in verdünntem Alkohol und erhielt mit 30 ccm Aethylnitrit längere Zeit am Rückflusskühler, wobei sich ein reichlicher Niederschlag von Baryumsulfat bildete. Die Lösung wurde nach dem Filtriren zur Trockne gebracht. Der Rück-

<sup>1)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1037.

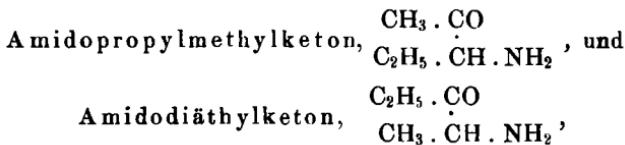
stand ergab, im Wasser gelöst, ebenfalls mit Goldchlorid und Pikrinsäure Fällungen.

Die so erhaltenen Salze erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt als identisch mit den von Gabriel und Posner aus Amido-propylmethylketon dargestellten Salzen des Aethylmethyylimidazols. Das Goldsalz schmolz bei 165—167°, das Pikrat bei 155°.

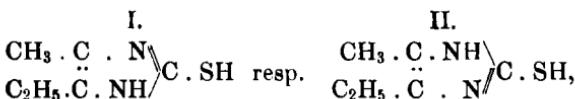
Man hat also in beiden Fällen eine Verbindung, der man die Constitution



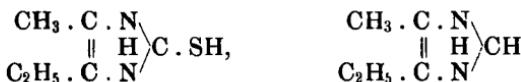
zuweisen darf. Es ist hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit der Schluss zu ziehen, dass auch in beiden Fällen dieselbe Mercaptoverbindung vorgelegen hat. Wenn nun dieselbe Schwefelverbindung aus den beiden Amidoketonen, dem



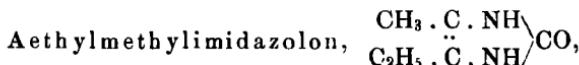
hervorgegangen ist, so kann man annehmen, dass entweder eine der beiden oben erwähnten Formen,



bei den Umsetzungen bevorzugt wird oder dass in den Formeln I und II der Wasserstoff, welcher an dem Stickstoff haftet, keine bestimmte Stellung einnimmt, sondern pendelartig bald die eine, bald die andere Stellung einnimmt, sodass man für die Schwefelverbindung und zugleich für das Imidazol die unbestimmten Formeln



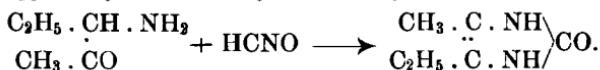
hätte. Eine ähnliche Ansicht hat bekanntlich L. Knorr<sup>1)</sup> bezüglich des Pyrazols geäussert.



scheidet sich beim Erwärmen einer wässrigen Lösung äquimolekularer Mengen von Amidodiäthylketonchlorhydrat und cyansaurem Kalium in weissen seidenglänzenden Blättchen ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, Ref. 636.

Der Körper ist identisch mit dem Aethylmethylimidazolon aus Amidopropylmethylketonchlorhydrat und cyansaurem Kali:



Zwei auf den beiden Wegen bereitete Proben der Substanz färbten sich beim Erhitzen gleichmässig dunkler und schmolzen über-einstimmend bei 270°.

0.1758 g Sbst.: 0.3714 g CO<sub>2</sub>, 0.1207 g H<sub>2</sub>O.

0.1847 g Sbst.: 35.2 ccm N (15°, 763 mm).

$C_6H_{10}N_2O$ . Ber. C 57.54, H 7.21, N 22.45.  
Gef. » 57.62, » 7.63, » 22.41.

## Reduction des Methyläthylglyoxims,



Da es Kalischer<sup>1)</sup> geglückt ist, Diisonitrosoaceton mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Diamidoaceton zu reduciren, versuchte ich das Dioxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N.OH}) \cdot \text{C}(\text{:N.OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , welches aus Isonitrosodiäthylketon und Hydroxylamin entsteht<sup>2)</sup>, auf gleichem Wege in das Diamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , überzuführen.

Der Versuch ergab aber neben Ammoniak ein Chlorhydrat,

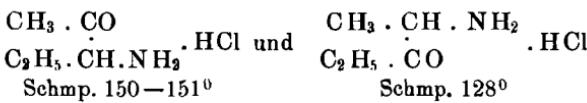


0.1993 g Sbst.: 0.3191 g CO<sub>2</sub>, 0.1614 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl}$ . Ber. C 43.63, H 8.75.

Gef. » 43.66, » 9.00.

welches durch Behandlung mit Rhodankalium etc. (s. oben) Aethylmethylimidazol ergab. Dies Chlorhydrat,  $C_5H_{11}NO \cdot HCl$ , schmolz constant bei  $118^\circ$  und scheint daher ein Geinischt von



darzustellen, die sich begreiflicherweise beide bei der Reduction des Methyläthylglyoxims bilden können.

## II. Amidodiäthylecarbinol.

(Aminopentanol-2.3; Aminoamylalkohol)



Die Reduction des salzsauren Amidodiäthylketons führte ich wie folgt aus: 13.7 g des Salzes wurden in etwa 50 ccm Wasser gelöst und in die durch Eis gekühlte Lösung zuerst 30 ccm Normal-salzsäure und darauf 27 g 2 1/2-procentiges Natriumamalgam in Portionen

<sup>1)</sup> Kalischer, diese Berichte 28, 1579.

<sup>2)</sup> Claisen und Manasse, diese Berichte 22, 528.

unter Schütteln hinzugesetzt. Dieser abwechselnde Zusatz von Säure und Amalgam geschah so oft, bis eine Probe der Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reducire. Man verbrauchte etwa 400 g Amalgam, also etwa das Doppelte der theoretisch nöthigen Menge. Ein Theil des Amidodiäthylketons zerfiel dabei nachweislich in Diäthylketon und Ammoniak.

Die wässrige Lösung concentrirte man, filtrirte sie von Kochsalz ab und brachte sie sodann auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne. Den Rückstand zog man mit absolutem Alkohol aus und concentrirte die Lösung, wobei sich Salmiak abschied. Das Filtrat hinterliess auf dem Wasserbade einen gelblichen Syrup, aus dem mit festem Kali ein braunes, dickflüssiges Oel sich ausschied, das mit festem Kali getrocknet und dann fractionirt wurde. Die Hauptmenge destillirte als farbloses Oel zwischen 169° und 173°, hatte einen schwachen Geruch, reagirte stark alkalisch, löste sich unter starkem Erwärmen in verdünnter Salzsäure, leicht in Alkohol und Wasser, wenig in Benzol und fast gar nicht in Aether.

Die Base hat bei 23.5° das spec. Gewicht 0.9289. Die Ausbeute betrug 1.7 g, gleich 22.7 pCt. der Theorie.

0.1980 g Sbst.: 0.4238 g CO<sub>2</sub>, 0.2298 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO. Ber. C 58.21, H 12.64.

Gef. » 58.37, » 12.91.

Das Chloroplatinat, (C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, fällt aus der concentrirt-alkoholischen Lösung der Componenten durch trocknen Aether als ein gelbes Krystallpulver aus, das bei 154° schmilzt.

0.3170 g Sbst.: 0.1012 g Pt.

0.2079 g Sbst.: 0.0662 g Pt.

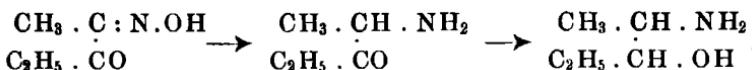
(C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 31.64.

Gef. » 31.92, 31.84.

#### Directe Reduction des Isoouitrosodiäthylketons zu Amido-diäthylcarbinol.

11.3 g Isonitrosodiäthylketon wurden in etwa 600 ccm Wasser gelöst, in einem dickwandigen Becherglase mit Eis gekühlt und durch ein kräftiges Rührwerk in steter Bewegung gehalten. Hierzu fügte ich sodann abwechselnd immer 25 ccm der gewöhnlichen Salzsäure und in Portionen 50 g 5-prozentiges Natriumamalgam. Auch bierbei spaltet sich nachweislich etwas Diäthylketon ab. Nach Zusatz von je 100 g Amalgam wurde eine Probe der Flüssigkeit auf Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung geprüft. Die Reduction trat sofort beim Erwärmen nach Zugabe der ersten 100 g Amalgam ein; sie erreichte ihren Höhepunkt, nachdem etwa 600 g Amalgam zugesetzt waren, und war nach Zusatz von 1250 g (d. h. des 3.4-Fachen der theoretischen Menge) wieder vollständig verschwunden.

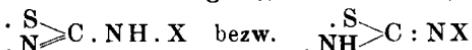
Die Reduction führt also, wie erwartet, über das Amidoketon:



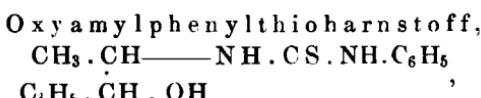
Die Flüssigkeit wurde concentrirt, vom Kochsalz abfiltrirt und mit festem Kali aus einer Kupferblase destillirt. Das stark alkalische Destillat neutralisierte ich mit Salzsäure und verdunstete es auf dem Wasserbade, bis ein gelblicher Syrup zurückblieb. Aus ihm wurde mit Kali die Base vom Sdp. 169—173° abgeschieden. Ich erhielt 2.9 g, also 28.5 pCt. der Theorie, während ich aus derselben Menge Ausgangsmaterial beim Umwege über das Amidodiäthylketon nur 1.3 g (= 12.5 pCt. der Theorie) gewonnen hatte.

#### Einige Derivate des Amidodiäthylcarbinols.

Zur näheren Charakteristik des Amidodiäthylcarbinols habe ich zunächst zwei Thioharnstoffe dargestellt. Diese liessen sich, wie vorzusehen war, in Derivate des Thiazolins durch Wasserabspaltung überführen, da Söderbaum und Widman<sup>1)</sup>, Paal und Vanvolxem<sup>2)</sup> sowie Kahan<sup>3)</sup> aus ähnlichen Oxythioharnstoffen derartige heterocyclische Verbindungen ( $\psi$ -Thioharnstoffe) mit der Gruppe



erhalten haben.



entsteht aus dem Amin und Phenylsenföl unter freiwilliger Erwärmung zunächst als zähe gelbe Masse, die allmählich erstarrt. Sie ist sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol.

Aus Schwefelkohlenstoff, oder besser Benzol, schiesst sie in harten Krystallen vom Schmp. 96° an.

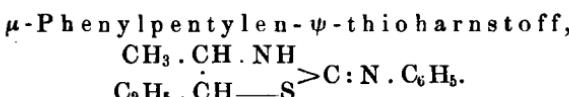
0.2244 g Sbst.: 0.4947 g CO<sub>2</sub>, 0.1609 g H<sub>2</sub>O.

0.1538 g Sbst.: 0.1468 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>SO. Ber. C 60.45, H 7.58, S 13.46.

Gef. » 60.12, » 7.96, » 13.12.

Durch 6-stündiges Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 100° verwandelt sich der Körper in



Die entstandene, klare, gelbe Flüssigkeit giebt mit verdünnter Kalilauge eine gelbbraune krystallinische Fällung, die sich nicht in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1666, 2938; 28, 1897.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2413.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 1324.

Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure löst und aus absolutem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 129° anschiesst. Dieselben zersetzen sich langsam schon bei 100° und werden deshalb zur Analyse im Vacuumexsiccatore getrocknet.

0.2023 g Sbst.: 0.4827 g CO<sub>2</sub>, 0.1377 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 65.40, H 7.28.

Gef. » 65.07, » 7.56.

In alkoholischer Lösung gibt die Base ein gelbes krystallinisches Pikrat, welches bei 189° nach vorhergehendem Erweichen schmilzt.

0.1846 g Sbst.: 26.4 ccm N (26°, 760 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 15.63. Gef. N 15.97.

Oxyamyläthylthioharnstoff,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,  
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$ ,

bildet sich wie die Phenylverbindung, löst sich wenig in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol und liefert aus wenig Benzol eine harte weisse Krystallmasse vom Schmp. 104—105°.

0.1824 g Sbst.: 0.3379 g CO<sub>2</sub>, 0.1539 g H<sub>2</sub>O.

0.1724 g Sbst.: 0.2135 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>SO. Ber. C 50.47, H 9.49, S 16.86.

Gef. » 50.41, » 9.35, » 17.06.

$\mu$ -Aethylpentenyl- $\psi$ -thioharnstoff,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}$   
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \quad \text{S} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,

wird genau ebenso wie der vorbeschriebene  $\psi$ -Thioharnstoff gewonnen, bildet ein leicht in Aether, Alkohol etc., nicht in Wasser lösliches Öl und wurde daher nicht selber, sondern als Pikrat, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, analysirt. Dies Salz fällt aus alkoholischer Lösung als gelbes Krystallpulver aus und schmilzt bei 123°.

0.2161 g Sbst.: 34.6 ccm N (26°, 761 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>SO<sub>7</sub>. Ber. N 17.50. Gef. N 17.91.

2.3-Aminobrompentan, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CHBr.NH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.

Die Hydroxylgruppe des Amidodiäthylcarbinols wird durch Brom ersetzt, wenn man die Base mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Man löst zu dem Zwecke 10 g Amidodiäthylcarbinol in 70 ccm Bromwasserstoffsäure und sättigt die Flüssigkeit bei 0° mit Bromwasserstoff, erhitzt sie im Rohr 4—5 Stunden auf 100° und vertreibt alsdann auf dem Wasserbade den überschüssigen Bromwasserstoff. Den schwärzlich-braunen Syrup löst man in wenig Wasser und entfärbt die Lösung mit Thierkohle. Das farblose Filtrat wird unter verminderter Druck verdunstet, wobei ein Syrup zurückbleibt, der beim Erkalten zu einer zähen, röthlich-gelben Masse erstarrt. Auf Thon liefert sie unter grossem Verluste mattgelbe, fast weisse Blättchen des Amidobrompentanbromhydrats, die bei 135° weich

werden, bei 139° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol und Wasser lösen.

0.1678 g Sbst.: 0.2560 g AgBr.

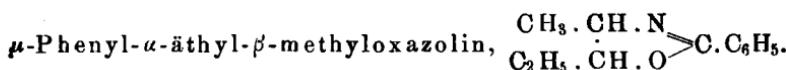
$C_5H_{12}NBr \cdot HBr$ . Ber. Br 64.75. Gef. Br 64.92.

Die wässrige Lösung des Aminobrompentanbromhydrats giebt mit Platinchlorid und pikrinsaurem Natrium krystallinische Fällungen. Das Pikrat,  $C_5H_{12}NBr \cdot C_6H_3N_3O_7$ , scheidet sich aus heissem Wasser in kleinen gelben Krystallen aus. Schmp. 165°.

0.1529 g Sbst.: 0.0723 g AgBr.

$C_{11}H_{15}N_4BrO_7$ . Ber. Br 20.23. Gef. Br 20.12.

Das Aminobrompentan setzt sich, wie aus Folgendem ersichtlich, gleich ähnlich constituirten Bromaminen mit Benzoylchlorid resp. Schwefelkohlenstoff zu Derivaten des Oxazolins und Thiazolins um.



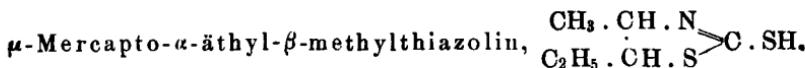
2.6 g rohes Aminobrompentanbromhydrat und 1.5 g Benzoylchlorid werden in wenig Wasser unter Kühlung mit verdünnter Kalilauge geschüttelt; dann destillirt man mit Wasserdampf und zieht die übergegangene Emulsion mit Aether aus. Es resultirt ein nach Mohrrüben riechendes Oel, welches selbst unter 35 — 37 mm Druck bei 160 — 162° nicht ohne Zersetzung siedete.

Das Pikrat,  $C_{12}H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ , wurde durch Fällung der wässrigen Lösung des Oels mit wässriger Pikrinsäure in schönen gelben Krystallen vom Schmp. 138° erhalten.

0.1827 g Sbst.: 0.3470 g  $CO_2$ , 0.0800 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{18}N_4O_8$ . Ber. C 51.65, H 4.32.

Gef. » 51.79, » 4.87.



Aminobrompentanbromhydrat (aus 3 g Aminodiäthylcarbinol) wurde unter Eiskühlung und Schütteln in 20 ccm dreifachnormaler Kalilauge gelöst, mit 3 ccm eiskaltem Schwefelkohlenstoff und alsdann mit 30 ccm Alkohol versetzt. Nach  $\frac{1}{4}$ -ständigem Stehen wurde der Alkohol vertrieben; auf der Flüssigkeit schwammen jetzt Oeltropfen, die bald fast völlig erstarrten. Nach dem Aufstreichen auf Thon betrug die Menge des gelblichen Productes 1 g. Dasselbe war leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroin und liess sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Die farblosen Krystalle waren leicht in kaustischen Alkalien, nicht in Ammoniak und kohlensaurem Alkali löslich. Schmp. 70° unscharf.

0.1183 g Sbst.: 0.3436 g  $BaSO_4$ .

0.1897 g Sbst.: 0.3088 g  $CO_2$ , 0.1195 g  $H_2O$ .

$C_6H_{11}NS$ . Ber. S 39.78, C 44.66, H 6.84.

Gef. » 39.93, » 44.40, » 7.00.