

von 170° auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zunächst mit Benzol ausgezogen und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Hierbei scheiden sich rd. 50 % des gelben Azoanthrachinons ab. Versetzt man die Mutterlauge mit viel Äther, so erhält man weitere 20 % des roten Isomeren. An der Untersuchung der fehlenden 30 % haben uns die Kriegsverhältnisse gehindert.

Gelbes Azo: 0.1244 g Sbst.: 0.3481 g CO<sub>2</sub>, 0.0374 g H<sub>2</sub>O. — 0.1122 g Sbst.: 6.9 ccm N (24°, 741 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.0, H 3.2, N 6.3.

Gef. » 76.32, » 3.36, » 6.68.

Rotes Azo: 0.1241 g Sbst.: 0.3454 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.0, H 3.2.

Gef. » 75.91, » 3.39.

### 1-Hydrazo-anthrachinon.

Reduziert man die beiden Azoanthrachinone (mit Hydrosulfit oder besser mit Phenylhydrazin), so erhält man zwei verschiedene Hydrazoanthrachinone, die sich, wie in der Einleitung erwähnt, vor allem durch ihre Lösungsfarbe in Schwefelsäure unterscheiden. Schmelzpunkte versagen bei diesen hochmolekularen Anthrachinon-derivaten.

Wir schließen diese vorläufigen Mitteilungen mit dem nochmaligen Hinweise darauf, daß insbesondere unsere theoretischen Betrachtungen unter allem Vorbehalt aufzufassen sind. Nur die Kriegsverhältnisse haben uns gegen unsere Neigung gezwungen, schon jetzt unsere noch nicht abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen.

## 224. S. Gabriel: Zur Kenntnis des Isopropylamins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. August 1916.)

Eine große Zahl von Abkömmlingen des Normalpropylamins, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, welche in der Propylgruppe Hydroxyl, Sulfhydryl oder Halogen enthalten, ist im Laufe der Zeit bekannt geworden.

Unbekannt sind dagegen die entsprechenden Derivate des Isopropylamins.

Im Folgenden wird ein Verfahren zur Gewinnung des Oxyisopropylamins, HO.CH<sub>2</sub>.CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub>, beschrieben, welches sich an

die kürzlich<sup>1)</sup> veröffentlichte Darstellung des  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxyäthylamins,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , anschließt.

In der neuen Oxybase kann man das Hydroxyl durch Halogen ersetzen und z. B. zum Bromisopropylamin,  $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ , gelangen, einer Base, die sich gleich den bekannten Halogenaminen durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnet und daher weiter untersucht werden soll.

In dieser vorläufigen Notiz sei zunächst die Gewinnung des Oxy-isopropylamins beschrieben.

3.6 g Acetylcarbinol-oxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , nach O. Piloty und O. Ruff<sup>2)</sup> durch Oximierung des Acetats hergestellt, wurde in 200 ccm Wasser unter Eiskühlung und Turbinierung allmählich mit 230 g 4-prozentigem Natriumamalgam versetzt, indem man durch Eintropfen einer Mischung von 25 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser dafür sorgte, daß die Reaktion immer schwach sauer blieb; die Operation dauerte etwa 2 Stdn. Dann wurden 12 ccm 33-prozentiger Kalilauge zugegeben und etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtflüssigkeit abdestilliert (Destillat I). Der Kolbeninhalt wurde bis zur Trockne, zuletzt im Vakuum bei 100° abdestilliert, der Rückstand im Kolben mit Wasser versetzt und nochmal im Vakuum destilliert.

Das Destillat I verbrauchte zur Neutralisation etwa 11 ccm *n*-Salzsäure und enthielt eine leicht flüchtige Base, nachweislich Isopropylamin, das durch das Platinsalz charakterisiert wurde. Die gesamten übrigen Destillate erforderten zur Absättigung etwa 19 ccm *n*-Salzsäure und lieferten alsdann eingedampft einen Sirup, ca. 2 g, der im Exsiccator krystallinisch erstarrte. In wenig warmem absolutem Alkohol gelöst, event. filtriert und dann mit Aceton bis zur Trübung versetzt, gab er beim Abkühlen farblose, hygroskopische Krystallblättchen, die bei 86—87.5° zu einer schaumigen Flüssigkeit schmelzen. Sie sind

Oxy-isopropylamin-Chlorhydrat,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{HCl}$ .

Das Oxim ist also zum Teil in der üblichen Weise reduziert worden:



0.1624 g Sbst.: 0.1888 g  $\text{CO}_2$ , 0.1427 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1877 g Sbst.: 0.2439 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NOCl}$ . Ber. C 32.29, H 8.97, Cl 31.84.

Gef. » 31.70, » 9.76, » 32.13.

Der etwas zu hohe Wasserstoffgehalt ist der starken Hygroskopizität des Salzes zuzuschreiben.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und J. Colman, B. 47, 1867 [1914].

<sup>2)</sup> B. 30, 2060 [1897].

Das Chloroplatinat,  $(C_3H_5NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , wird erhalten, wenn man die konzentrierte, wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit alkoholischem Chlorplatin und dann mit Äther bis zur Trübung versetzt; es scheidet sich in bräunlichgelben, meist sechseckigen Blättchen ab, die sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol sich lösen und bei 198—199° unter Schäumen schmelzen.

0.3350 g Sbst.: 0.1161 g Pt.

$C_6H_{20}O_2N_2PtCl_6$ . Ber. Pt 34.82. Gef. Pt 34.66.

Da die Salze des Oxyamins sämtlich sehr leicht löslich sind, wurde es noch durch ein schwerlösliches Schwefelharnstoffderivat charakterisiert, welches man leicht wie folgt erhält:

0.5 g Chlorhydrat, 5 ccm *n*-Natronlauge und 0.5 g Phenylsenföl werden unter gelindem Erwärmen mit etwas Alkohol bis zur Bildung einer homogenen Flüssigkeit versetzt, einige Stunden stehen gelassen, dann zur Entfernung des Alkohols gekocht, worauf sic eine beim Erkalten erstarrende Emulsion abscheidet. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, liefert sie wasserklare, kurze, derbe Prismen resp. Rhomboeder vom Schmp. 141—142°; sie sind der erwartete

Phenyl-oxyisopropyl-thioharnstoff,

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_3$ .

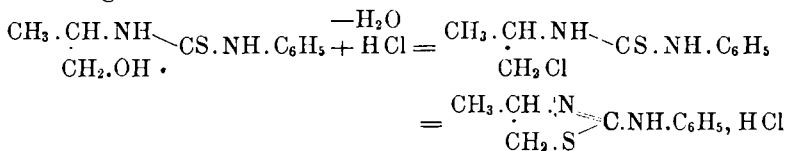
0.1620 g Sbst.: 0.3404 g  $CO_2$ , 0.0968 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{14}N_2SO$ . Ber. C 57.14, H 6.67.

Gef. » 57.31, » 6.68.

Der Harnstoff löst sich nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in rauchender Salzsäure.

Erhitzt man seine Lösung in 10 Tln. rauchender Salzsäure auf 100° im Rohr eine Stunde lang, so verbleibt beim Verdunsten der Lösung ein wasserlöslicher Sirup. In Wasser aufgenommen und dann mit Ammoniak übersättigt, gibt er als schnell erstarrende Emulsion eine Base, die sich sehr leicht in Alkohol löst und aus viel siedendem Petroläther in flachen Nadeln vom Schmp. 91° anschießt. Der neue Körper ist um  $H_2O$  ärmer als der Harnstoff, aus ihm gemäß der Gleichung:



hervorgegangen, also als

Phenyl-propylen- $\psi$ -thioharnstoff

(2-Phenylamino-4-methyl-4.5-dihydro-thiazol)

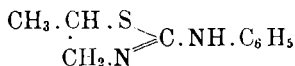
zu bezeichnen.

0.1078 g Sbst.: 0.1288 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 16.66. Gef. S 16.41.

Der  $\psi$ -Harnstoff bildet schön krystallisierte Salze mit Pikrinsäure, Gold- und Platinchlorid.

Der Körper ist isomer mit dem von Ph. Hirsch<sup>1)</sup> dargestellten  $\psi$ -Thioharnstoff (2-Phenylamino-5-methyl-4.5-dihydro-thiazol)



vom Schmp. 117°.

Wird salzsaures Oxyisopropylamin (1 g) mit 8 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° 1 Stunde lang erhitzt, alsdann nach dem Erkalten auf 0° die Lösung mit Bromwasserstoff gesättigt und wieder auf 100° im Rohr 1 Stunde erwärmt, so hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade eine krystallinische Kruste, in welcher das offenbar sehr zerfließliche Bromhydrat des Brom-isopropylamins, CH<sub>2</sub>Br.CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub> enthalten ist. Übergießt man sie nämlich mit einer lauwarmen Lösung von 2 g Pikrinsäure in 9 ccm *n*-Natron und 40 ccm Wasser, so scheiden sich beim Erkalten und Reiben gelbe, rhombische Platten ab, die bei 145—146° schmelzen und ihrem Bromgehalt zufolge Brom-isopropylamin-Pikrat, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Br.NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, darstellen.

0.1892 g Sbst.: 0.0972 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Br. Ber. Br 21.80. Gef. Br 21.86.

Dasselbe Oxy- resp. Bromisopropylamin läßt sich auch aus dem 1-Oxy-2-chlor-propan, OH.CH<sub>2</sub>.CHCl.CH<sub>3</sub>, bzw. dessen Acetylderivat, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.O.CH<sub>2</sub>.CHCl.CH<sub>3</sub><sup>2)</sup>, nach der Phthalimidkalium-Methode bereiten, worüber ich demnächst mit Hrn. cand. H. Ohle ausführlicher berichten werde.

Den HHrn. Dr. E. Immendörfer und cand. H. Ohle bin ich für ihre Mitarbeit zu bestem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> B. 22, 2993 [1889].

<sup>2)</sup> L. Henry, C. 1903, II, 486.