weder Schwefelwasserstoff- resp. Selenwasserstoff-Geruch, noch reduzierte er Fehlingsche Lösung. Aus der optischen Drehung des Urins ließ sich berechnen, daß fast die ganze Menge des einverleibten Stoffes in ihn übergegangen war. Daß keine Veränderung der Disaccharide im Körper stattgehabt hatte, ging ferner daraus hervor, daß aus dem eingedampften Urin nach Kochen mit Essigsäureanhydrid die Zucker als Acetylderivate wiedergewonnen wurden. Auch eine Wirkung auf den Tierkörper wurde nicht beobachtet. —

Durch einige Bakterienarten wird übrigens Spaltung bewirkt. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Bei der experimentellen Bearbeitung der Thio-isotrehalose erfreuten wir uns der wertvollen und geschickten Unterstützung durch Hrn. Dr. Fritz Brauns, dem wir auch an dieser Stelle dafür unseren herzlichsten Dank aussprechen.

119. S. Gabriel und Heinz Ohle: Zur Kenntnis des Normal- und Isopropylamins.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Mai 1917.)

1. *Abkömmlinge des Normalpropylamins.*

In einer vorläufigen Notiz¹⁾ wurde ein Verfahren zur Herstellung des Oxy-isopropylamins

beschrieben, welches darin besteht, daß man Acetylcarbinol-oxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung reduziert. Da das Ausgangsmaterial ziemlich schwer zugänglich und die Ausbeute an Oxyamin nicht sehr befriedigend ist, schien es angezeigt, für die weitere Bearbeitung der Base nach ergiebigeren Verfahren zu suchen.

Am Schluß jener Notiz wurde denn auch angegeben, daß man die von Henry²⁾ dargestellten Verbindungen:

mit Phthalimidkalium umsetzen kann, so daß man hoffen durfte, aus den Produkten zu dem gewünschten Oxy-isopropylamin resp. dessen Derivaten zu gelangen.

Wie die nachstehenden Versuche indes zeigen, gehören die anscheinend bei normaler Umsetzung erhaltenen Phthalylkörper nicht

¹⁾ S. Gabriel, B. 49, 2120 [1916]. ²⁾ C. 1903, II, 486.

der Isopropylamin-Reihe an, sondern leiten sich vom Normalpropylamin ab, sind also nicht:

zu formulieren.

Es ist mithin gegen die Voraussicht der Rest ($\text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$) für Cl nicht an das mittelständige, sondern an ein endständiges Kohlenstoffatom getreten.

Hiernach schien es geboten, die Konstitution der von Henry beschriebenen Verbindungen nicht durch:

auszudrücken.

Zur Beurteilung der Frage, inwieweit eine solche Umformulierung im übrigen zulässig erscheint, ist es nötig, den Weg zu überblicken, den Henry zur Gewinnung der fraglichen Verbindungen eingeschlagen hat.

Die von ihm benutzte Reaktionsfolge ergibt sich aus folgender Übersicht, (I—V), in welche außerdem die zu III—V gehörigen Isomeren IIIa, IVa und Va = II aufgenommen sind:

Auf dem angegebenen Wege vermochte also Henry 2-Oxy-1-chlorpropan (II.) vom Sdp. 127° in 1-Oxy-2-chlorpropan (V.) vom

Sdp. 133° zu verwandeln. Er hat die Konstitution dieser Körper dadurch erwiesen, daß er (II.) zu Chlor-nitroso-aceton $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{NO})\text{Cl}$ und Chlor-essigsäure, dagegen (V.) zu α -Chlor-propionsäure zu oxydieren vermochte.

Hiermit schien im Widerspruch zu stehen, daß nach unseren Beobachtungen (s. u.) bei der Einwirkung von Phthalimidkalium sowohl auf II. wie auf V. dasselbe

β -Oxypropyl-phthalimid, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ (VIa.), entstand; die Bildung des letzteren aus V. erfolgte allerdings erst bei wesentlich höherer Temperatur als aus II. und legte daher den Gedanken nahe, daß eine Zwischenreaktion stattfände etwa in dem Sinne, daß aus dem Chlor-propylalkohol V unter dem Einfluß des alkalischen Phthalimidkaliums zunächst HCl austritt unter Bildung von Propylenoxyd, und daß dieses Oxyd Phthalimid anlagert:

Diese Annahme wurde bestätigt und hat, als ihre Gültigkeit an anderen Oxyden geprüft wurde, zu einer allgemeinen Darstellung von Alkalinen geführt (s. d. folgende Abhandlung).

War hiermit der Übergang des 1-Oxy-2-chlorpropans (V.) in das Derivat (VIa.) erklärt, so blieb es ungewiß, wie man den beobachteten Übergang des Acetylderivats $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OAc}$ (IV.), Sdp. 152—153°, in die Phthalylverbindung $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OAc})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ (VIIa.) zu verstehen habe. Unserer Meinung nach erklärt sich die Anomalie dadurch, daß dem Acetylderivat IV das isomere IVa beigemischt ist, welches nur 3° niedriger siedet und normalerweise zu VIIa führt, und die Verbindung IVa verdankt ihre Entstehung der Verbindung IIIa, deren Siedepunkt unbekannt ist, aber ebenfalls sehr nahe dem der Verbindung III liegen dürfte. Wir nehmen also an, daß bei der Einwirkung des Kaliumacetats auf die Verbindung II gleichzeitig die beiden Isomeren III und IIIa entstehen, und zwar ersteres durch direkte Substitution von $\cdot\text{OAc}$ für Cl , letzteres in der Weise, daß sich unter dem Einfluß des Kaliumacetats aus II zunächst Propylenoxyd abspaltet und dieses die Elemente der freiwerdenden Essigsäure im Sinne der Gleichung:

¹⁾ Analog entsteht ja Glykolmonacetat aus Äthylenoxyd und Essigsäure.

Daß beim Erhitzen von $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Cl}$ (II.) mit Kaliumacetat reichlich Propylen auftritt, war übrigens leicht nachzuweisen.

In der Hoffnung, daß die Benzoylverbindungen im Gegensatz zu den flüssigen Acetylderivaten III, IIIa resp. IV, IVa fest und kristallinisch und daher event. leichter in ihre Isomeren trennbar sein würden, haben wir 2-Oxy-1-chlorpropan II mit Kaliumbenzoat umgesetzt und in dem Produkt das OH durch Br ersetzt; aber auch diese Körper waren flüssig. Ihre Untersuchung ergab, daß sie reichlich die Verbindungen:

enthalten, so daß also das Kaliumbenzoat gleich dem Kaliumacetat das 2-Oxy-1-chlorpropan zunächst in HCl und Propylenoxyd spaltet und letzteres Benzoesäure wie folgt anlagert:

Ob gleichzeitig die isomeren Benzoylderivate vorhanden sind, wurde nicht untersucht.

Im Folgenden sind die einzelnen Versuche beschrieben.

I. 2-Oxy-1-chlor-propan, $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Cl}$, vom Sdp. 127° , aus Allylchlorid und Schwefelsäure hergestellt, wurde, mit der doppelten Menge Phthalimidkalium innig gemischt, 3 Stunden lang im Rohr auf 170° erhitzt, der entstandene Sirup mit Wasser ausgekocht, dann ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Verdunsten ein dickes Öl, das bald erstarrte und nach Auflösen in wenig Essigester und Umkrystallisieren aus viel Petroläther das erwartete β -Oxypropyl-phthalimid, $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, von Mendelsohn-Bartholdy¹⁾ lieferte, das aber nicht bei 73° , wie M.-B. angibt, sondern unter vorangehender Sinterung bei $88\text{--}89^\circ$ schmilzt.

II. 1-Oxy-2-chlor-propan, $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{OH}$, vom Sdp. 133° , nach Henry bereitet, setzte sich mit Phthalimidkalium erst um, als es über 200° (230°) erhitzt wurde. Das Produkt gab an Äther β -Oxypropyl-phthalimid vom Schmp. $88\text{--}89^\circ$ ab.

0.1523 g Sbst.: 0.3578 g CO_2 , 0.0742 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$. Ber. C 64.39, H 5.37.

Gef. " 64.09, " 5.42.

¹⁾ B. 40, 4403 [1907].

III. Henrys 2-Chlor-*n*-propylacetat,

(Sdp. 152—153°). Zur Verwendung gelangten 6 g der Fraktion 152—158°; sie wurden mit 8 g Phthalimidkalium innig gemischt im Kolben auf 170—180° unter wiederholtem Durchrühren 2 Stunden lang erhitzt, wobei eine honigähnliche Masse entstand, die nach dem Verrühren mit Wasser erstarrte. Zur Entfernung des beigemengten Phthalimids wurde das Produkt aus Alkohol, Schwefelkohlenstoff und schließlich Ligroin umkrystallisiert. Es ergaben sich schneeweiße Krystalldrusen vom Schmp. 99—100°, welche die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_6(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ aufwiesen:

0.1703 g Sbst.: 0.3931 g CO_2 , 0.1022 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Ber. C 63.16, H 6.63.

Geft. > 63.25, > 6.67.

Der Körper besitzt indes nicht, wie man erwarten sollte, die Formel

sondern $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ (VIIa).

ist also

1-Phthalimido-isopropylacetat,

denn er gibt, wie aus Folgendem ersichtlich, bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure

nicht $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, α -Oxy-isopropylamin,

sondern $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, β -Oxy-propylamin.

Zur Hydrolyse werden 8 g Phthalylverbindung vom Schmp. 99—100° mit 50 ccm 20-proz. Salzsäure 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten filtriert, eingedampft, der verbleibende Sirup mit wenig kaltem Wasser gelöst, filtriert und in vacuo völlig eingedampft. Die verbleibende ölige Masse löst man in wenig Alkohol und fügt Essigester bis zur Trübung hinzu, worauf sich allmählich eine aus würfelförmlichen Krystallen bestehende Kruste abscheidet: sie sind sehr wasserlöslich und hygroskopisch, sintern von etwa 69° an, schmelzen bei 72.5—74° und bestehen aus dem bisher noch nicht rein dargestellten

β -Oxy-propylamin-Chlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.
Analyse s. S. 811.

Die Konstitution ergibt sich aus der Beobachtung, daß 0.4 g des Salzes, 4 ccm *n*-Natron und 0.5 g Phenylsenföhl, mit Alkohol bis zur Lösung versetzt und dann verdunstet, den von E. Strauß¹⁾ be-

¹⁾ B. 33 2826 [1900].

schriebenen Thioharustoff $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ vom Schmp. 108—109° ergibt, während die isomere, vom Oxy-isopropylamin sich ableitende Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bei 91° schmilzt¹⁾.

IV. 1-Brom-isopropylbenzoat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$.

24 g 2-Oxy-1-chlorpropan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, vom Schmp. 127° werden, mit 40 g trockenem Kaliumbenzoat innig gemischt, im Einschlußrohr 4 Stunden auf ca. 170° im Cumolbade erhitzt. Den entstandenen Sirup äthert man aus, schüttelt die Ätherschicht mit etwas verdünnter Kalilauge und gewinnt nach Verdunsten des Lösungsmittels ein dickes Öl, in welchem das rohe 2-Benzoat des Propylen-glykols, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, vorliegt (ca. 40 g). Im Vakuum ist es destillierbar. Das Rohprodukt löst sich in 120 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure klar auf, die Lösung wird aber schon nach wenigen Minuten trübe, indem sich eine Ölschicht an die Oberfläche hebt. Das Öl wird, nachdem das Ganze über Nacht gestanden hat, abgehoben und in ätherischer Lösung mit Sodalösung gewaschen. Seine Menge beträgt nach dem Trocknen etwa 44 g. Es enthält wie die folgende Umsetzung zeigt, reichlich das in der Überschrift genannte 1-Brom-isopropylbenzoat $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$.

6 g Bromid und 5 g Phthalimidkalium werden innig gemischt im offenen Kolben auf 170° (Cumolbad) 2 Stunden lang erhitzt. Das Produkt erstarrt nach dem Auskochen mit Wasser sehr bald beim Erkalten (ca. 7.5 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol stellt es Blättchen dar (ca. 5 g), die bei 115—116° schmelzen und aus dem erwarteten

1-Phthalimido-isopropylbenzoat,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$,

bestehen:

0.1393 g Sbst.: 0.3566 g CO_2 , 0.0600 g H_2O . — 0.1605 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 757 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Ber. C 69.90, H 4.85, N 4.53.

Gef. » 69.71, » 4.79, » 4.68.

Die Konstitution der Phthalylverbindung und damit auch diejenige des Bromkörpers, aus dem sie hervorgegangen ist, wird durch folgende Umsetzungen erwiesen.

1. Anderweitige Bildung des Phthalimido-isopropylbenzoats: Mendelsohn-Bartholdis β -Oxypropyl-phthalimid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$, das bei 88—89° (nicht 73°; s. oben) schmilzt,

¹⁾ S. Gabriel, B. 49, 2122 [1916].

liefert, wenn es feingepulvert mit rauchender Bromwasserstoffsäure bis zur Lösung geschüttelt wird und die Lösung über Nacht stehen bleibt, eine Krystallabscheidung, die aus Holzgeist in Nadelchen vom Schmp. 110—111° anschießt. Sie sind, wie eine Mischprobe zeigte, identisch mit dem β -Brompropyl-phthalimid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, von Seitz¹⁾, der den Schmelzpunkt aber zu niedrig (105°) angegeben hat. Wird diese Verbindung (0.7 g) mit Kaliumbenzoat (0.4 g) innig gemischt im Äthylbenzoat-Dampfbad 3 Stunden erhitzt, so gewinnt man ein Produkt, das sich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol mit dem obigen Phthalimido-isopropylbenzoat (Schmp. 115—116°) identisch erweist.

Man hätte erwarten sollen, daß Kaliumacetat sich analog dem Kaliumbenzoat mit β -Brompropyl-phthalimid umsetzen, d. h. das vorbeschriebene Phthalimido-isopropylacetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, vom Schmp. 99—100° liefern würde; statt dessen entstand aber unter Austritt von HBr Propenyl-phthalimid:

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 - \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$
vom Schmp. 151°²⁾.

2. Spaltungen des Phthalimido-isopropylbenzoats.

a) 32 g Phthalylkörper, 64 ccm Eisessig und 64 ccm rauchende Salzsäure werden im Rohr 4 Stunden auf 140 bis schließlich 160° erhitzt, die Lösung nach dem Erkalten von Phthal- und Benzoesäure filtriert und im Vakuum völlig eingedampft. Den Rückstand übergießt man mit ca. 100 ccm eiskaltem Wasser, filtriert und verdampft im Vakuum. Den festen Rückstand (ca. 14 g) löst man in 20 ccm heißem Alkohol und fügt das mehrfache Volumen Aceton hinzu, wonach ein zartes Krystallpulver (4.6 g) ausfällt. Es schmilzt bei 183.5—186° und ist äußerst wasserlöslich. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen und schließlich Aufstreichen auf Ton noch 2.7 g derselben Substanz gewinnen.

Sie besteht aus

β -Chlor-propylamin-Chlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, HCl.
0.1334 g Subst. in $\text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$ gaben 0.1476 g AgCl.
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NCl}_2$. Ber. Cl 27.32. Gef. Cl 27.35.

Das Chloramin gibt, mit $\frac{1}{10}$ -n Natriumpikrat übergossen, das entsprechende Pikrat in rhombischen Tafeln und würfelähnlichen Krystallen, welche bei 154.5—155.5° schmelzen.

¹⁾ B. 24, 2627 [1891].

²⁾ Johnson u. Breese Jones. Am. 45, 343 [1911]; S. Gabriel. B. 44, 1913 [1911].

Das Chloroplatinat, $(C_3H_5ClN)_2, H_2PtCl_6$, bildet sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln, die nach dem Trocknen bei 100° gegen $221-225^\circ$ unter Zersetzung schmelzen.

0.2286 g Sbst.: 0.0745 g Pt.

$C_6H_{18}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 33.43. Gef. Pt 33.51.

Erhitzt man das Chlorhydrat mit der gleichen Menge Phthalsäureanhydrid im Reagensglas 20 Minuten auf etwa 210° (Äthylbenzoat), so entsteht unter Abgabe von Wasser und Salzsäure eine bald erstarrende Masse, welche aus gewöhnlichem Alkohol in flachen Nadeln vom Schmp. $100-102^\circ$ anschießt und aus β -Chlorpropyl-phthalimid, $CH_3.CHCl.CH_2.N:C_6H_4O_2$, besteht:

0.1314 g Sbst.: 0.0844 g AgCl.

$C_{11}H_{10}NO_2Cl$. Ber. Cl 15.88. Gef. Cl 15.88.

Mit dieser Substanz identisch nach Aussehen und Mischprobe erwies sich ein Produkt, welches aus β -Oxypropyl-phthalimid, $CH_3.CH(OH).CH_2.N:C_6H_4O_2$, vom Schmp. $88-89^\circ$ durch Vermischen mit der äquimolaren Menge Phosphorpentachlorid entstand. Damit ist die Stellung des Halogens am mittleren Kohlenstoff des Propans erwiesen.

Schließlich wurde noch zur größeren Sicherheit nachgewiesen, daß aus dem auf letzterem Wege gewonnenen β -Chlorpropyl-phthalimid durch Spaltung mit Eisessig und rauchender Salzsäure das obige β -Chlor-propylamin-Chlorhydrat vom Schmp. $183.5-186^\circ$ gewonnen wird.

b) Die Spaltung des Phthalimido-isopropylbenzoats kann auch so geleitet werden, daß β -Oxy-propylamin entsteht. Zu dem Ende kocht man entweder den Phthalylkörper (10 g) mit je 40 ccm 20-proz. Salzsäure und Eisessig 14 Stunden am Rückflußkühler, oder man bringt ihn zunächst durch Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali in Lösung, fällt daraus nach Verjagen des Alkohols durch Salzsäure die entsprechende Phthalaminsäure als Öl aus und zerlegt sie durch 4-stündiges Kochen mit 20-proz. Salzsäure. In beiden Fällen wird alsdann die nach dem Erkalten filtrierte Lösung im Vakuum völlig eingedampft und der verbleibende Sirup durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Essigester in ein Pulver rhombischer Krystalle vom Schmp. $72.5-74^\circ$ verwandelt, die aus β -Oxy-propylamin-Chlorhydrat, $CH_3.CH(OH).CH_2.NH_2.HCl$, bestehen:

0.2375 g Sbst. verbr. 21 ccm $\frac{1}{10}n$ AgNO₃.

$C_3H_{10}NOCl$. Ber. und Gef. Cl 31.39.

Die Salze des β -Oxy-propylamins sind sehr leicht löslich. In der Erwartung, ein etwas schwerer lösliches Pikrat zu erhalten, wurden 0.6 g Chlorhydrat mit einer lauen Lösung von 1 g Pikrinsäure in

5 ccm *n*-Natron und 5 ccm Wasser übergossen; das Gemisch erstarrte zu einem Brei seidenglänzender Nadeln, offenbar Natriumpikrat, das sich aber beim Stehen in der Mutterlauge in kurze, derbe Prismen und quadratische Tafeln vom Schmp. 177—178° (Sinterung 172°) verwandelte. Sie bestehen aus einem Doppelsalz,

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_7\text{O}_{15}\text{Na}$. Ber. C 32.43, H 2.53, Na 4.14.

Gef. » 31.66, » 2.80, » 3.81.

II. Abkömmlinge des Oxy-isopropylamins.

Oxyisopropyl-phthalimid, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, wird erhalten, wenn man 0.45 g salzsaures Oxy-isopropylamin mit 4.5 ccm 2-prozentigem Natriumäthylat übergießt, vom Kochsalz abfiltriert, mit 0.6 g Phthalsäureanhydrid versetzt und nach Verjagen des Alkohols im Vakuum destilliert. Das erstarrte Destillat wird aus Petroläther und schließlich aus wenig Essigester umkrystallisiert; der Körper bildet sechseckige, lange Blätter, die zu Drusen vereinigt sind, und schmilzt bei 99—101° unter vorangehender Sinterung.

0.2953 g Sbst.: 0.4824 g CO_2 , 0.0975 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Ber. C 64.39, H 5.36.

Gef. » 64.04, » 5.31.

Die beiden isomeren Oxypropyl-phthalimide sind bekannt: $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ schmilzt bei 75°¹⁾ und $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ bei 88—89°²⁾.

Ein Gemisch äquimolarer Mengen der Isoverbindung (Schmp. 99—101°) und Pentachlorphosphor verflüssigt sich auf dem Wasserbad und gibt dann auf Wasserzusatz ein Öl, das nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum farblos destilliert, schnell erstarrt und aus wenig warmem Ligroin in Blättchen und Platten vom Schmp. 56—58° anschießt. Sie sind

Chlorisopropyl-phthalimid, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$.

0.1488 g Sbst.: 0.0912 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 15.88. Gef. Cl 15.15.

Die beiden isomeren Chlor-propyl-phthalimide zeigen folgende Schmelzpunkte:

$\text{ClCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ 67—68°³⁾,

$\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ 100—102°⁴⁾.

Bromisopropyl-phthalimid, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, wird analog der vorgeschriebenen Chlorisoverbindung mittels Pentabrom-

¹⁾ B. 38, 633 [1905]. ²⁾ Siehe S. 807. ³⁾ B. 38, 2396 [1905].

⁴⁾ Siehe S. 811.

phosphors gewonnen. Das Produkt wird nicht destilliert; es krystallisiert aus Petroläther in flachen Tafeln vom Schnmp. 59—60°.

0.1771 g Sbst.: 0.1228 g AgBr.

$C_{11}H_{10}NO_2Br$. Ber. Br 29.85. Gef. Br 29.49.

Die isomeren Brompropyl-phthalimide schmelzen höher, nämlich:

$Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$ bei 72—73°¹⁾,

$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$ » 110—111°²⁾.

Brom-isopropylamin und Rhodanwasserstoff.

Dampft man eine Lösung äquimolarer Mengen von (ev. rohem) Brom-isopropylamin-Bromhydrat³⁾ und Rhodankalium auf dem Wasserbade unter Erneuerung des Wassers wiederholt ein, so verschwindet schließlich die Rhodanreaktion. Die erstarrte Masse wird mit Alkohol ausgekocht; aus dem Filtrat scheiden sich auf Zusatz von Äther Drusen von langen, gestreiften Nadeln ab, welche bei 128—129° schmelzen und aus dem Bromhydrat des 2-Amino-4-methyl-thiazolins,

bestehen.

0.1795 g Sbst.: 0.1718 g AgBr.

$C_4H_9N_2SBr$. Ber. Br 40.61. Gef. Br 40.72.

welches nach der Gleichung:

entstanden ist.

Aus der verdünnten heißen Lösung dieses Salzes fällt durch $\frac{1}{10}$ -n. Natriumpikrat das schwer lösliche Pikrat der Thiazolbase als gelbes krystallinisches Pulver, welches aus rhombischen Blättchen besteht und unter vorangehender Sinterung bei etwa 240° unter Zersetzung schmilzt; der Schmelzpunkt wechselt mit dem Tempo des Erhitzens (230—244°).

0.1946 g Sbst.: 0.2438 g CO_2 , 0.0585 g H_2O . — 0.1628 g Sbst.: 0.2085 g CO_2 , 0.0475 g H_2O .

$C_4H_8N_2S, C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 34.78, H 3.19.
Gef. » 34.17, 34.93, » 3.36, 3.24.

Die Base ist demnach verschieden von der aus β -Brom-propylamin erhältlichen Isomeren, $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH - S \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad C \cdot NH_2 \end{array}$ (2-Amino-5-methyl-thiazolin), denn deren Pikrat schmilzt bei 199—200°⁴⁾.

¹⁾ B. 21, 2671 [1888]. ²⁾ Siehe S. 810. ³⁾ B. 49, 2123 [1916].

⁴⁾ Ph. Hirsch, B. 23. 965 [1890].

Daß aus dem Brom-isopropylamin und dem β -Brom-propylamin verschiedene und nicht die gleichen Thiazolinbasen unter dem Einfluß des Rhodanwasserstoffs hervorgehen, ist zwar nach den Formeln der Amine verständlich, war aber insofern unerwartet, als aus den analog gebauten halogenisierten Aminen:

β -Phenyl- β -chlor-äthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ¹⁾

und α -Phenyl- β -chlor-äthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ ²⁾

bei gleicher Behandlung nicht verschiedene Thiazolbasen, nämlich:

hervorgehen, sondern nur eine einzige, und zwar anscheinend die erstere³⁾.

Brom-isopropylamin und Schwefelkohlenstoff.

Das Bromhydrat der bromierten Base wird mit etwas mehr als der doppelt molekularen Menge Normallauge unter Kühlung übergossen und mit etwas mehr als der molekularen Menge Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Es entsteht allmählich eine krystallinische Abscheidung, die man absaugt und aus wenig Alkohol in rhombischen Nadeln und Blättern gewinnt. Die Substanz ist in Alkali löslich, daraus durch Salmiak wieder fällbar und schmilzt bei 98.5—99°. Nach der Analyse ist sie

0.1364 g Sbst.: 0.4878 g BaSO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}_2$ Ber. S 48.12. Gef. S 49.10.

Die isomere, aus β -Brom-propylamin erhältliche Verbindung 5-Methyl-2-mercapto-thiazolin,

schmilzt bei 88—89°, wie wir bei einer Wiederholung der Versuche von S. Gabriel und C. v. Hirsch⁴⁾ bestätigt fanden. Eine Mischung der Isomeren verflüssigte sich bereits unterhalb 80°.

III. Umwandlung des β -Brom-normalpropylamins in Abkömmlinge des Isopropylamins.

Untersuchungen W. Marckwalds und seiner Schüler haben dargestellt, daß die aus Brom-äthylamin durch Abspaltung von Bromwasser-

¹⁾ B. 47, 1440 [1914].

²⁾ B. 47, 1866 [1914].

³⁾ Ebenda S. 1872.

⁴⁾ B. 29, 2749 [1896].

stoff hervorgehende Base, C_2H_5N , trotz ihrer großen Neigung, additionelle Verbindungen einzugehen, nicht ungesättigt (Vinylamin, $CH_2:CH.NH_2$), sondern als Äthylenimin, $(CH_2)_2NH$, also eine cyclische Base, anzusprechen ist.

Trifft diese Auffassung auch für die auf analogem Wege erhältlichen Homologen zu, so müßte dem von Gabriel und v. Hirsch¹⁾ aus β -Brom-propylamin, $CH_3.CHBr.CH_2.NH_2$, dargestellten Isoallylamin, $CH_3.CH:CH.NH_2$, die Konstitution $CH_3.CH.CH_2.NH$ (Propylenimin) zugeschrieben werden.

Eine Stütze für die neue cyclische Formel wäre erbracht, wenn sich feststellen ließe, daß aus Brom-isopropylamin (II.) durch Bromwasserstoff-Abgabe dieselbe Base hervorginge wie aus β -Brom-propylamin (I.):

Bei unseren Versuchen fanden wir nun zunächst, daß freies Bromisopropylamin (II.) gleich seinem Isomeren (I.) beim gelinden Erwärmen (50°) seiner Lösung neutral wird, und daß diese Lösung nach dem Ansäuern anscheinend dasselbe feuerrote Jodwismut-Doppelsalz, $Bi_2J_6, 3C_2H_7N.HJ$, welches von Gabriel und v. Hirsch beschrieben worden ist, in sechseitigen Blättchen gibt. Aber als wir die Base aus dem Wismutsalz mit Alkali freimachten, mit Dampf abbliesen und nun mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure eindampften, erhielten wir auf Zusatz von Natriumpikrat nicht das bei 154° schmelzende β -Brom-propylamin-Pikrat, sondern das bei $147-148^\circ$ schmelzende β -Brom-isopropylamin-Pikrat; demnach schienen die durch Bromwasserstoff-Abspaltung erhaltenen Basen verschieden, da jede durch Wiederanlagerung von Bromwasserstoff gerade dasjenige bromierte Amin zurücklieferte, aus dem sie entstanden war.

Eine sorgfältige Wiederholung der älteren Versuche zeigte jedoch, daß aus beiden bromierten Aminen auf dem angedeuteten Wege über die halogenfreie Base nur ein bromiertes Amin entsteht und zwar das Brom-isopropylamin. Hiernach ist es höchst wahrscheinlich, daß die halogenfreie Base aus beiden bromierten Aminen identisch und mithin als Propylenimin aufzufassen ist. Die Addition des Bromwasserstoffes an Propylenimin vollzieht sich also nach dem Schema:

¹⁾ B. 29, 2747 [1896].

Die früheren Angaben von Gabriel und v. Hirsch, nach denen das aus dem Isoallylamin (Propylenimin) durch Anlagerung vom Bromwasserstoff resp. Chlorwasserstoff erhaltliche halogenisierte Amin ein Pikrat von 154° resp. 158° bilden soll, sind irrtümlich, wie überdies an einem noch vorhandenen Originalpräparat festgestellt werden konnte.

Die Vergleichung der beiden bromierten Amine gestaltete sich wie folgt.

Da das Salz $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HBr}$ nur schwer, das Salz $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}\cdot\text{HBr}$ nur unter großen Verlusten durch KrySTALLISATION gereinigt werden kann, verwandelten wir sie durch lauwarms $\frac{1}{5}$ -n. Natriumpikrat zunächst in die wohlcharakterisierten Pikrate, die bei 154—155° resp. 146—147° schmelzen. Sie wurden dann jedes für sich folgendermaßen behandelt: 0.75 g Pikrat wurden mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natron unter Schütteln bei ca. 50° gelöst und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis die alkalische Reaktion verschwunden war, wozu etwa 10—15 Minuten gehören. Dann kühlte man mit Eiswasser und tröpfelte Salzsäure ein, solange Pikrinsäure ausfiel. Die abfiltrierte Flüssigkeit versetzte man mit Jodwismutkaliumlösung, solange noch beim Reiben das zinnoberrote Jodwismutsalz (meist sechsseitige Blättchen oder Pyramiden) sich abschied. Das abfiltrierte Doppelsalz destillierte man mit verdünnter Natronlauge und dampfte das erste, stark alkalisch reagierende Destillat (D) (ca. 4 ccm) mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade völlig ein. Der hinterbleibende Sirup (A) erstarrte im Exsiccator und gab, gleichgültig von welchem der beiden Pikrate man ausgegangen war, mit Natriumpikrat das bei 147—148° schmelzende Brom-isopropylamin-Pikrat.

Im Sirup (A) mußte also das Brom-isopropylamin-Bromhydrat vorliegen: dies ließ sich ferner dadurch beweisen, indem man ihn durch Rhodankalium in 2-Amino-4-methyl-thiazolin (s. weiter oben) überführte, dessen Bromhydrat bei 128—129° und dessen Pikrat bei ca. 240° schmilzt.

Man darf annehmen, daß sich die Anlagerung des *Chlorwasserstoffs* analog derjenigen des Bromwasserstoffs an das Propylenimin vollziehen, also zum

führen wird; das auf diesem Wege erhaltene chlorierte Amin ist von Gabriel und v. Hirsch als Pikrat vom Schmp. 158° beschrieben worden: eine mit dem Originalpräparat wiederholte Schmelzpunktsbestimmung ergab dagegen 145—146° und zeigte nur eine unbedeutende Depression, als sie mit einem neubereiteten Präparat gemischt

war, das man durch Eindampfen des Destillats D (s. o.) mit überschüssiger Salzsäure und Fällung mit Natriumpikrat hergestellt hatte, während eine Beimischung von β -Chlor-propylamin-Pikrat den Schmelzpunkt wesentlich erniedrigte. Die frühere Angabe (Schmp. 158°) ist also irrtümlich.

Offenbar ist wie die Chlor- und Bromverbindung so auch das durch Anlagerung von Jodwasserstoff¹⁾ an Propylenimin gewonnene Salz umzuformulieren in

Jod-isopropylamin, $\text{CH}_3\text{.CH}(\text{NH}_2)\text{.CH}_2\text{J}$,
dessen Jodhydrat bei 150° schmilzt.

Weiterhin muß, wenn sich die Anlagerung der Schwefelsäure an Propylenimin (Isoallylamin) analog derjenigen des Halogenwasserstoffs vollzieht, die Reaktion nicht, wie früher angenommen worden ist, zum β -Methyltaurin (1-Amino-propan-2-sulfosäure) führen, also nicht im Sinne der Gleichung:

verlaufen. Es war vielmehr nach der Gleichung:

2-Amino-propan-1-sulfosäure zu erwarten.

Gabriel und v. Hirsch hatten angenommen, daß das damals schon bekannte β -Methyltaurin entstanden wäre, dessen Schmelzpunkt aber noch nicht ermittelt war. Inzwischen haben Gabriel und Colman²⁾ festgestellt, daß er bei 290—293° liegt.

Wir fanden nun, daß die aus Propylenimin erhaltliche Sulfosäure wesentlich höher, nämlich nach vorheriger Schwärzung bei ca. 323° unter Schäumen schmilzt, und eine Mischprobe bereits von 265° an. Während ferner die ältere Verbindung in rhombischen Blättchen anschießt, stellt die höher schmelzende oktaederähnliche resp. kurze säulenförmige Krystalle dar, ist also von ersterer verschieden und daher als 2-Amino-propan-1-sulfosäure (II) aufzufassen.

Schließlich wurde erwiesen, daß die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Propylenimin (Isoallylamin) nicht nach der Gleichung:

¹⁾ B. 29, 2750 [1896].

²⁾ B. 39, 2891 [1906].

sondern nach dem Schema:

verläuft.

Letztere Verbindung haben wir einwandsfrei aus Brom-isopropylamin (s. oben S. 814) erhalten. Gabriel und v. Hirsch hatten an der Verbindung aus Schwefelkohlenstoff und Propylenimin bereits denselben Schmelzpunkt (95—97°) beobachtet und in der vorgefaßten Meinung, sie wäre identisch mit der Substanz I, sich vergeblich bemüht, deren Schmelzpunkt (88—90°) durch Umkrystallisieren auf 95—97° zu steigern.

Um die Mercaptoverbindung II aus dem Propylenimin zu gewinnen, bedarf es übrigens nicht der immerhin mühseligen Isolierung der reinen Base, man kann vielmehr bequemer wie folgt verfahren:

10 g β -Brom-propylamin-Bromhydrat in 50 ccm Wasser und 50 ccm *n*-Natron wurden zur Umwandlung in das Imin 10 Minuten lang auf 50° erhitzt, alsdann nach Zusatz von 50 ccm *n*-Natron und 5 ccm Schwefelkohlenstoff 1 Stunde geschüttelt, wobei eine halbflüssige, zähe Masse sich abscheidet. Sie wird herausgenommen, auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt und mit Wasser gekocht; die vom Ungelösten filtrierte Lösung gibt beim Einengen und Erkalten den bei 98.5—99° schmelzenden Mercaptokörper II.

Aus den vorangehend geschilderten Umsetzungen geht also hervor, daß die Öffnung des Ringes im Propylenimin durch Anlagerung von Halogenwasserstoff, Schwefligsäure und Schwefelkohlenstoff ausschließlich — oder vielleicht nur überwiegend¹⁾ — so erfolgt, daß der Stickstoff am mittleren Kohlenstoffatom der 3-Kohlenstoff-Kette haften bleibt, mithin Derivate des Isopropylamins entstehen.

¹⁾ Vergl. den Schlußsatz der folgenden Abhandlung.