

6. *Physiologische Wirkung des Vinylamins.*

Eine frischbereitete, mit Salzsäure neutralisirte Vinylaminlösung besitzt nach Versuchen des Hrn. Prof. Dr. P. Ehrlich ausgesprochen toxische Eigenschaften bei Warmblütern, indem Meerschweinchen nach Dosen von 0.03 g $C_2H_5N \cdot HCl$ pro 1 kg im Verlauf der ersten 10 Stunden, nach Gaben von 0.015 g innerhalb 24 Stunden zu Grunde gehen.

492. **S. Gabriel und J. Weiner: Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins.**

[Aus dem I. Berl. Univ.-Lab. No. DCCXXII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juli.)

Vorliegende Untersuchung, welche die bei der Einwirkung des Phtalimidkaliums auf Trimethylenbromid entstehenden Verbindungen behandelt, bildet eine Fortsetzung der vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeiten über Derivate des Aethylamins und über Vinylamin¹⁾.

Wie bereits angedeutet wurde (S. 575), reagirt Trimethylenbromid ähnlich dem Aethylenbromid entweder mit einem oder mit 2 Mol. Phtalimidkalium. Die Umsetzung vollzieht sich in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben, welcher im Oelbade auf ca. 170° erhitzt wird, im Verlaufe von 1—1½ Stunden.

I. Trimethylenphtalimid,



wird aus einem Gemisch von 1 Mol. Trimethylenbromid mit 2 Mol. Phtalimidkalium in feinen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 197 bis 198° schmelzen, sich schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Alkohol, leichter in heissem Eisessig und nicht merklich in Wasser und Ligroin lösen. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_4N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	68.26	68.28	— pCt.
H	4.19	4.42	— >
N	8.38	—	8.38 >

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXI, 566, 1049 und vorangehende Mittheilung.

Die Diphtalylverbindung geht beim Erwärmen mit Kalilauge allmählich in Lösung, welche auf Zusatz von Salzsäure zu einem weissen, krystallinischen Brei geseht; letzterer erwies sich nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure als

Trimethyldiphtalaminsäure, $C_3H_6(NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{19}H_{18}O_6N_2$	I.	II.
C	61.62	61.44	— pCt.
H	4.86	5.23	— »
N	7.57	—	7.47 »

Das Silbersalz der Trimethyldiphtalaminsäure wird als weisse, schlammige Masse, welche allmählich in Prismen übergeht, erhalten, wenn man die Säure mit einer zu Lösung unzureichenden Menge Ammoniak übergiesst, abfiltrirt und das Filtrat mit Silbernitrat vermischt:

berechnet für $C_{19}H_{16}Ag_2N_2O_6$: 36.99, gefunden 37.13 pCt. Silber.

Die Säure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt: sie beginnt von ca. 70° an sich zu verändern und schäumt bei ca. 123° stark auf. Aus ihrer Lösung in kochendem Wasser scheidet sich beim Erkalten wenig oder gar nichts aus, indem die Substanz offenbar durch Wasseraufnahme in ein Salz der Phtalsäure übergeht¹⁾; durch Kochen mit Salzsäure wird sie in Phtalsäure und Trimethyldiamin zerlegt.

Die nämliche Spaltung lässt sich am Trimethyldiphtalimid durch 2—3 stündige Digestion mit ca. 4 Th. rauchender Salzsäure bei 180 bis 200° bewerkstelligen; das wie üblich²⁾ isolirte Trimethyldiaminchlorhydrat wurde dabei in grossen Prismen erhalten, durch das Platinsalz, $C_3H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, identificirt (berechnet 40.16, gefunden 40.07 pCt. Pt) und überdies durch Zusatz von wässriger Pikrinsäure in das Trimethyldiaminpikrat³⁾, $C_3H_{10}N_2 \cdot (C_6H_3N_3O_7)_2$, übergeführt, welches in schwerlöslichen, gelben, zugespitzten Blättchen ausfällt:

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_3O_6$	Gefunden
C	60.67	60.87 pCt.
H	4.50	4.86 »

welche sich auf analogem Wege aus dem Aethyldiphtalimid (diese Berichte XX, 2226) erhalten lässt, kann aus Wasser umkrystallisirt werden, ist also beständiger als die entsprechende Trimethylenverbindung. Die Säure krystallisirt in flachen, abgestumpften Nadeln.

²⁾ Vergl. z. B. diese Berichte XX, 2226.

³⁾ Bei dieser Gelegenheit sei angeführt, dass das Aethyldiamin-pikrat, $C_2H_5N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$, auf analogem Wege entsteht, schwerlösliche, spitzrhombische Blättchen bildet und bei ca. 233 — 235° unter Schäumen zu einer tiefrothen bis schwarzen Flüssigkeit schmilzt. (N berechnet 21.32, gefunden 21.62 pCt.)

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_8O_{14}$	Gefunden	
		I.	II.
C	33.83	33.84	— pCt.
H	3.01	3.19	— »
N	21.05	—	21.22 »

II. γ -Brompropylphtalimid,
 $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$,

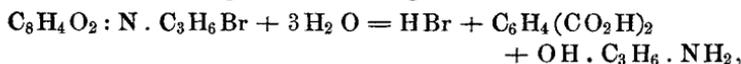
entsteht aus einem äquimolekularen Gemisch von Phtalimidkalium (187) und Trimethylenbromid (202); es zeigte sich jedoch, dass bei Anwendung eines derartigen Gemisches ausser dem erwünschten Körper stets beträchtliche Mengen des Trimethylenphtalimids auftreten. Um die Bildung des ersteren zu begünstigen und die des letzteren erheblich einzuschränken, empfiehlt es sich, die Menge des Trimethylenbromids weit über den von der Theorie geforderten Betrag zu steigern; nach mehrfachen Versuchen erwiesen sich folgende Verhältnisse als zweckmässig.

70 g Phtalimidkalium werden mit 210 g Trimethylenbromid in einem Rundkolben (1 L) im Oelbade erhitzt, bis das Bromid ins Sieden geräth, d. h. auf ca. 170° ; die Reaction vollzieht sich in 10—15 Min., was man an dem heftigen Aufkochen und dem Verschwinden der Blättchen des Kalisalzes erkennt; zur völligen Umsetzung wird noch ca. $\frac{3}{4}$ Stunden auf 170° erhalten. Durch das homogene, zähflüssige Reactionsproduct leitet man, wenn es auf ca. 100° erkaltet ist, Wasserdampf und zwar so lange, als noch im Destillate Tröpfchen von unverändertem Trimethylenbromid erscheinen. Letzteres — es beträgt etwa 120 g — dient nach dem Abheben und Trocknen direct zu einer neuen Operation.

Das im Kolben verbliebene Oel erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallkuchen (über 100 g), welchen man abwäscht und in ca. 80 cm siedendem Alkohol löst. Die Lösung geseht beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft 75 g beträgt: er wird (am zweckmässigsten im Soxhlet'schen Extractor) mit Aether extrahirt, wobei etwa 6 g Trimethylenphtalimid zurückbleiben. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ca. 63 g Brompropylphtalimid, welches zwar noch geringe Mengen Diphtalylverbindung enthält, für die später zu beschreibenden Umsetzungen jedoch hinreichend rein ist. Der für die Analyse bestimmte Antheil der Bromverbindung wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn gereinigt, schoss daraus in langen Nadeln an und schmolz bei 72 — 73° ; sie löste sich nicht oder wenig in Wasser, schwer in Ligroïn, leicht in warmem Alkohol und Aether. Die Analyse ergab:

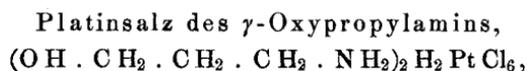
	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_{10}NO_2Br$	I.	II.
C	49.25	49.27	— pCt.
H	3.73	3.87	— »
Br	29.85	—	29.72 »

Die Zerlegung des Brompropylphtalimids durch Schwefelsäure
vollzieht sich nach folgender Gleichung:



wenn man 10 g Bromverbindung mit 14 ccm englischer Schwefelsäure und 28 ccm Wasser 4—5 Stunden auf ca. 200° erhält. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser verdünnt, von der Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat durch Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit. Aus dem Filtrat vom Bariumsulfat entfernt man den Bromwasserstoff durch Kochen mit Silbercarbonat, filtrirt, fügt Salzsäure zum Filtrat, entfernt das ausgeschiedene Chlorsilber und dampft die Lösung auf dem Wasserbade völlig ein. Dabei verbleibt nicht ganz reines Oxypropylaminchlorhydrat als Syrup, welcher selbst nach längerem Verweilen im Exsiccator nicht erstarrt und desshalb nicht der Analyse unterworfen wurde. Man gewinnt aber ein schön krystallisirtes Gold- resp. Platinsalz der Base auf folgende Weise.

1 g des Syrups wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Platinchlorid in absolutem Alkohol vermischt; die Mischung geseht zu einem hellgelben Krystallbrei, welchen man abfiltrirt, bei 100° trocknet und mit wenig Wasser übergießt, wodurch er zum grössten Theil in Lösung geht. Zur filtrirten Lösung fügt man Alkohol, entfernt die geringe Mengen der dabei sich ausscheidenden Flocken und vermischt die Lösung mit Aether: es fällt nunmehr das



in hellgelben Krystallblättchen aus:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_8H_{20}N_2O_2PtCl_6$	I.	II.
C	12.88	12.85	— pCt.
H	3.57	3.66	— »
Pt	34.70	—	34.24 »

Fällt man aus der wässrigen Lösung des Platinsalzes das Platin durch Schwefelwasserstoff aus und dampft das Filtrat völlig ein, so bleibt das salzsaure Oxypropylamin als Syrup zurück, welcher aber

auch jetzt nicht krystallisirt. Auf Zusatz von Goldchlorid zu einer nicht zu verdünnten Lösung des Chlorhydrates krystallisirt aus das

Goldsalz des γ -Oxypropylamins,
 $(\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)\text{HAuCl}_4$;

berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NOAuCl}_4$: 47.34, gefunden 47.23 pCt. Gold.

Die Krystalle des Goldsalzes gehören nach Messungen des Hrn. Privatdocenten Dr. A. Fock dem rhombischen System an:

$$a : b : c = 0.4852 : 1 : ?$$

Beob. Formen: $c = (001) \infty P$, $b = (010) \infty \check{P} \infty$, $m = (110) \infty P$,
 $n = (120) \infty \check{P} 2$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und von 2—4 mm Grösse. Als Randflächen wurden neben dem Brachypinakoid b nur die beiden Prismen m und n beobachtet, so dass sich die Bestimmung der Constanten nicht vollständig ausführen liess.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 = 51^\circ 46'$	—	—
$b : n = 010 : 120 = 46^\circ 2'$	—	45° 52'

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis. «

Spaltung des Brompropylphthalimids mit Bromwasserstoff.

Man erhitzt 70 g Bromverbindung 3—4 Stunden lang mit 70 ccm Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49 auf 180 bis 200°, verdünnt das Reactionsproduct mit kaltem Wasser, filtrirt von der Phtalsäure ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, wobei der Rückstand anfänglich als bräunlicher Syrup und schliesslich als bräunliche, krystallinische Masse (55 g) erscheint. Letztere geht mit ca. 100 ccm absolutem Alkohol erwärmt grösstentheils in Lösung (A), während eine kleine Menge (ca. 2 g) eines weissen Pulvers ungelöst bleibt, welches aus bromwasserstoffsauerm Trimethyldiamin besteht, wie sich durch Ueberführung in das oben erwähnte Pikrat erkennen liess; die Bildung des Diamins ist begreiflicherweise auf die im angewandten Brompropylphthalimid noch vorhandenen geringen Mengen Trimethyldiphthalimid zurückzuführen. Die filtrirte, alkoholische Lösung (A) scheidet nach gehöriger Concentration feine, verfilzte Nadeln oder auf Zusatz von absolutem Aether Krystallblättchen ab; diese Anschüsse erwiesen sich nach dem Trocknen an der Luft, später bei 100° als

γ -Brompropylaminbromhydrat,

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_9\text{NBr}_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	16.48	16.95	—	—	pCt.
H	4.11	4.38	—	—	»
N	6.39	—	6.64	—	»
Br	73.07	—	—	73.30	»

Das Bromhydrat ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich, schmilzt bei 162° und giebt mit conc. Kalilauge übergossen ein stark aminartig riechendes Oel, offenbar die freie Base.

Das Pikrat der Base, $C_3H_6Br \cdot NH_2$, $C_6H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich in schönen Krystallen ab, wenn man 1 g Bromhydrat mit einer Lösung von 1.2 g Natriumpikrat in 30 ccm Wasser versetzt und stehen lässt. Das entwässerte Salz schmilzt bei $125-127^{\circ}$, das wasserhaltige beginnt gegen 115° allmählich zu schmelzen und ist bei 125° verflüssigt. Die Analysen des Salzes ergaben:

	Berechnet für $C_9H_{11}BrN_4O_7$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	29.43	29.87	—	— pCt.
H	3.00	3.27	—	— »
N	21.80	—	21.73	— »
$\frac{1}{2}H_2O$	2.39	—	—	2.46 pCt. ¹⁾

Ueber die Krystallform des γ -Brompropylaminpikrates theilt uns Hr. Dr. A. Fock Folgendes mit:

»Die Krystalle sind asymmetrisch

$$a : b : c = 0.8213 : 1 : 0.5219$$

$$\alpha = 92^{\circ} 37' \quad A = 98^{\circ} 18'$$

$$\beta = 109^{\circ} 16' \quad B = 110^{\circ} 45'$$

$$\gamma = 105^{\circ} 10' \quad C = 107^{\circ} 3'$$

Beobachtete Formen: $b = (010)$, $m = (110)$, $n = (1\bar{1}0)$, $q = (011)$, $l = (0\bar{1}1)$.

Gelbgefärbte Krystalle von 1—2 mm Grösse meist tafelförmig nach dem Brachypinakoid. Von den Randflächen herrschen m und q vor, häufig sind dieselben nur allein ausgebildet.

	Beobachtet	Berechnet
$b : m = 010 : 110$	$= 41^{\circ} 48'$	—
$b : n = 0\bar{1}0 : 1\bar{1}0$	$= 63^{\circ} 12'$	—
$b : q = 010 : 011$	$= 56^{\circ} 30'$	—
$b : l = 0\bar{1}0 : 0\bar{1}1$	$= 69^{\circ} 42'$	—
$q : m = 011 : 110$	$= 53^{\circ} 30'$	—
$n : l = 1\bar{1}0 : 0\bar{1}1$	$= 64^{\circ} 25'$	$64^{\circ} 22'$
$m : l = 110 : 0\bar{1}1$	$= 93^{\circ} 6'$	93° —
$n : q = 1\bar{1}0 : 011$	$= 90^{\circ} 15'$	$90^{\circ} 12'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Hemiprisma m .«

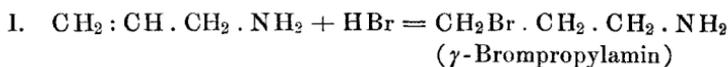
Eine mit dem eben genannten γ -Brompropylaminpikrat isomeres Salz, lässt sich aus dem Allylamin auf folgende Weise bereiten.

¹⁾ Das Wasser wurde durch Erwärmen des Salzes auf $60-70^{\circ}$ ausgetrieben.

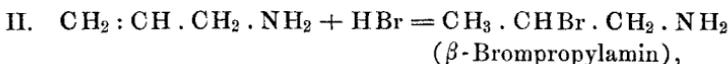
Wässriges Allylamin wird mit Bromwasserstoffsäure abgesättigt, die Lösung verdunstet, der Salzlückstand mit überschüssiger, rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Gefässe 2 Stunden lang auf 100° erhitzt und dann in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockniss gebracht, wobei eine Krystallmasse (B) verbleibt. Letztere löst man in wenig Wasser und versetzt sie mit Natriumpikratlösung, wonach sich sehr bald gelbe, derbe, zugespitzte Krystalle von der Zusammensetzung eines Brompropylaminpikrates, $C_3H_6BrNH_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, abscheiden:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_3H_{11}BrN_4O_7$	I.	II.
C	29.43	29.83	— pCt.
H	3.00	3.68	— »
Br	21.80	—	21.82 »

Das Salz krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 154° unter vorangehender Sinterung, ist mithin von dem oben erwähnten Isomeren verschieden. Nun kann der Uebergang des Allylamins in ein Brompropylamin nur im Sinne der Gleichungen:



oder



stattgefunden haben; die Verschiedenheit der beiden Pikrate zeigt aber, dass die Reaction nicht nach Gleichung I verlaufen ist; somit drückt die Gleichung II den Vorgang aus, also ist das bei 154° schmelzende Salz als

β -Brompropylaminpikrat, $CH_3 . CHBr . CH_2 . NH_2$, $C_6H_3N_3O_7$, und die mit B bezeichnete Salzmasse als

β -Brompropylaminbromhydrat, $CH_3 . CHBr . CH_2 . NH_2$, HBr, anzusprechen.

Dass sich auf analogem Wege aus Allylamin und Jodwasserstoff eine jodirte Base, $C_3H_6J . NH_2$, gewinnen lässt, hat A. W. Hofmann bereits vor einigen Jahren¹⁾ beobachtet; die Base ist im Hinblick auf die vorangehend mitgetheilten Resultate als β -Jodpropylamin, $CH_3 . CHJ . CH_2 . NH_2$, aufzufassen.

Verhalten des γ -Brompropylamins gegen Kali.

Da sich β -Bromäthylaminbromhydrat durch Erwärmen mit Kalilauge unter Austritt von 2 Mol. Bromwasserstoff in Vinylamin²⁾ ver-

¹⁾ Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Acad. d. Wiss. 1884, 1229.

²⁾ Vgl. die vorangehende Abhandlung.

wandelt, so lag es nahe, auch das Verhalten des γ -Brompropylaminbromhydrates unter gleichen Bedingungen zu prüfen. Hierbei sei im Voraus bemerkt, dass für die nachstehenden Versuche statt des umkrystallisirten Bromhydrates ebenso zweckmässig ein rohes Product verwendet werden kann, wie es nach Verdunsten der vom Trimethylen-diaminsalz abfiltrirten alkoholischen Lösung (A) in Form einer bräunlichen, krümligen Masse verbleibt.

11 g γ -Brompropylaminbromhydrat werden in ca. 20 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm Normalkalilösung, d. h. der äquimolecularen Menge, kalt versetzt; die Lösung reagirt darnach stark alkalisch, zeigt Amingeruch und giebt, wenn man sie in diesem Zustande stark ansäuert und mit Jodwismuthkaliumlösung versetzt, keine Fällung. Erwärmt man aber die alkalische Lösung in einer verschlossenen Flasche $\frac{1}{2}$ Stunde auf 80° , so treten Erscheinungen ein, welche den beim Bromäthylamin beschriebenen durchaus analog sind. Die Lösung büsst ihre Alkalinität fast völlig ein, so dass jetzt schon 5 ccm Normalsäure zur Absättigung genügen, und giebt mit Jodwismuthkalium einen starken, zinnoberrothen, krystallinischen Niederschlag. Man übersättigt die Flüssigkeit nunmehr mit Alkali und destillirt unter gleichzeitigem Einleiten von Dampf so lange, als noch alkalisch reagirende Flüssigkeit übergeht. Die gesammelten Destillate erfordern ca. 30 ccm Normalsalzsäure zur Absättigung, d. h. es sind nur ca. 60 pCt. des angewandten Salzes in flüchtige Basen verwandelt, während der Rest anscheinend in Oxybasen übergegangen ist, welche mit Wasserdampf nicht flüchtig sind.

Die Destillate besitzen schwach aminartigen Geruch und zeigen nach der Neutralisation folgendes Verhalten:

Natriumpikratlösung erzeugt sofort eine gelbe, krystallinische, Jodwismuthkalium eine zinnoberrothe, pulvrige, Goldchlorid eine orange-gelbe, krystallinische Fällung: dies sind Reactionen, welche dem salzsauren Allylamin nicht zukommen; Allylamin ist aber überhaupt nicht im Destillat vorhanden, da der neutralisirten Flüssigkeit die Fähigkeit abgeht, Bromwasser zu entfärben.

Dagegen enthält die Lösung zwei neue Basen, von denen die eine isomer, die andere polymer mit dem Allylamin ist, und welche auf folgendem Wege zu trennen sind.

Eine grössere Anzahl von neutralisirten Destillaten, welche man wie angegeben erhalten hat, werden zur Syrupsconsistenz auf dem Wasserbade eingeengt und dann im Scheidetrichter mit starker Kalilauge und festem Kali zerlegt; es hebt sich ein stark aminartig riechendes Oel an die Oberfläche, welches man zunächst mit festem Kali, dann mit metallischem Natrium trocknet und darauf destillirt. Dabei resultirt zunächst eine Fraction (N) von 65 – 80° , darnach steigt die Temperatur

sehr schnell bis auf 160° , worauf ein zweiter Hauptantheil (H) bei $160-167^{\circ}$ überdestillirt; im Kolben verbleibt eine glasige, harzige Materie.

1. Fraction N (Siedep. $65-80^{\circ}$)

riecht scharf ammoniakalisch, raucht an der Luft, ist mit Wasser mischbar und verbindet sich unter Detonation mit Schwefelkohlenstoff. Angesichts der geringen verfügbaren Menge und der starken Hygroscopicität wurde von der Analyse der freien Base Abstand genommen und ihre Zusammensetzung aus der Analyse folgender Salze erschlossen.

1. Das Pikrat, $C_3H_7N \cdot C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in derben, gelben Krystallnadeln oder -körnern vom Schmelzpunkt $166-167^{\circ}$ aus, wenn man eine concentrirte Lösung der salzsauren Base mit gesättigter Natriumpikratlösung versetzt:

	Ber. für $C_9H_{10}N_4O_7$	Gefunden	
		I.	II.
C	37.73	38.12	38.25 pCt.
H	3.50	3.85	3.71 »

2. Das Goldsalz, $C_3H_7N \cdot HAuCl_4$, fällt als ein in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslicher, goldgelber Niederschlag aus, welcher aus farnkrautähnlichen Krystallgebilden besteht; bei 80° getrocknet enthielt er

49.51 pCt. Au; berechnet 49.49 pCt.

3. Das Platinsalz, $(C_3H_7N)_2H_2PtCl_6$, schießt aus nicht zu verdünnten Lösungen in zolllangen, orangegelben Nadeln an, enthält kein Krystallwasser, färbt sich beim Erhitzen zunächst dunkelorange-roth und schmilzt dann bei etwa $200-203^{\circ}$ unter Bräunung, Schwärzung und starkem Aufschäumen:

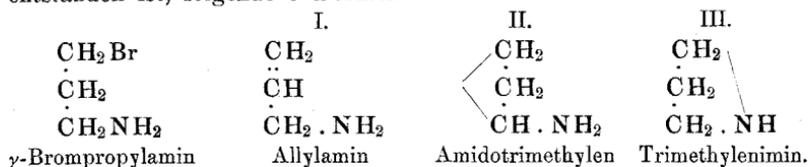
	Ber. für $C_6H_{16}N_2PtCl_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	13.77	14.09	— pCt.
H	3.06	3.24	— »
Pt	37.09	—	37.14 »

Dass das Molekül der Base durch die Formel C_3H_7N , wie schon der Siedepunkt vermuthen liess, und nicht etwa durch ein Multiplum derselben zu geben ist, erhellt aus folgenden nach V. Meyer bei 100° ausgeführten Dampfdichtebestimmungen:

	Gefunden		Ber. für C_3H_7N
	I.	II.	
D	29.38	29.33	28.50

War hiernach die Moleculargrösse C_3H_7N festgestellt, so erübrigte es nur noch die Constitution zu ermitteln. Nun kommen, da

die Base durch Austritt von Bromwasserstoff aus γ -Brompropylamin entstanden ist, folgende 3 Formeln für sie in Betracht:



Von diesen ist I (Allylamin) ausgeschlossen, da die neutralisirte Base mit Jodwismuthkalium sowie Goldchlorid Fällungen giebt und Bromwasser nicht entfärbt (das entgegengesetzte Verhalten zeigt Allylamin); blieb nur noch die Wahl zwischen II und III, d. h. es war zu untersuchen, ob eine primäre oder eine secundäre Base vorliege. Um auf die primäre Natur zu prüfen, wurde die Isonitril- und die Senföhlprobe angestellt: erstere ergab nur sehr schwachen Isonitrilgeruch, letztere versagte vollständig. Somit liegt ein negativer Beweis für die Formel des Trimethylenimins vor; die Entscheidung soll nach Beschaffung genügenden Materials durch Methylierung herbeigeführt werden.

2. Fraction H (Siedep. 160—167°)

riecht ebenfalls stark aminartig, ist mit Wasser mischbar, reagirt stark alkalisch und verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff unter starker Erhitzung zu einer harzigen Masse, welche mit Wasser übergossen ein weisses Pulver liefert. Dass die Base isomer mit dem Allylamin, wird schon durch nachstehende Analyse angedeutet, welche allerdings, da nur geringe Menge Substanz zur Verfügung stand, nicht scharf stimmt:

	Gefunden
Ber. für $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N})_x$	
C 63.16	61.70 pCt.
H 12.28	12.39 >

Eine genauere Ermittlung der Formel gelang durch die Analysen der folgenden Salze:

1. Das Pikrat, $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, ist sehr schwer löslich, fällt aus der Lösung der freien oder neutralisirten Base auf Zusatz von Pikrinsäure oder Natriumpikrat sofort krystallinisch aus und schießt aus einer grossen Menge kochenden Wassers in spitzen, gezahnten Krystallen an. Wird das Salz im Capillarrohr erhitzt, so beschlagen die Wandungen desselben bei ca. 190° mit einem gelben Anflug, und erst oberhalb 200°, bei ca. 210° schmilzt das Salz zu einer braunen, schaumigen Masse. Analyse:

	Gefunden	
	I.	II.
Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_{14}$		
C 37.73	37.81	— pCt.
H 3.50	4.06	— >
N 19.58	—	19.34 >

2. Das Goldsalz, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$, fällt als ziemlich schwerlösliches, goldgelbes Pulver aus, welches aus mikroskopischen Blättchen besteht: bei 80° getrocknet enthielt es

49.51 pCt. Gold; berechnet f. $C_6H_{16}N_2Au_2Cl_8$: 49.49 pCt.

3. Das Platinsalz, $C_6H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, scheidet sich in roth-orangen, rhombischen Tafeln ab, bräunt sich oberhalb 200° und verwandelt sich bei ca. 215° in einen braunen Schaum. Das bei 80° getrocknete Salz hinterliess beim Verglühen:

36.81 pCt. Platin; berechnet f. $C_6H_{16}N_2PtCl_6$: 37.09 pCt.

Die Moleculargrösse der Base lässt sich aus folgenden, bei 190° ausgeführten Bestimmungen erschliessen:

	Gefunden			Ber. für $C_6H_{14}N_2$
	I.	II.	III.	
D	53.26	53.88	53.35	57

Das Molekül der Base ist hiernach doppelt so gross als das der niedrig siedenden Base und daher offenbar durch Zusammentritt von 2 Mol. Bromäthylamin unter Eliminirung von 2 Bromwasserstoffen entstanden. Die Constitution der Base bleibt aufzuklären, nur soviel möge schon jetzt angeführt werden, dass sie zweifellos eine primäre Base ist, da sie — im Gegensatz zur niedrig siedenden Verbindung — sowohl die Senfö- wie die Isonitrilreaction mit voller Schärfe giebt.

493. Georg Eichelbaum: Ueber α -Benzylhomo-*o*-phthalsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXIII.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die folgenden Verbindungen wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel in der Absicht dargestellt, zum Benzylisochinolin resp. dessen Derivaten zu gelangen. Ich gebe im nachstehenden die erhaltenen Resultate, indem ich mir die Weiterführung der Arbeit vorbehalten.

Das als Ausgangsmaterial dienende Cyantoluol, nach der Vorschrift von Ernst L. Cahn¹⁾ bereitet, wird nach S. Gabriel und Richard Otto²⁾ chlorirt und dann in das *o*-Cyanbenzyleyanid übergeführt. Die Ausbeute betrug 55 g Dicyanid aus 100 g Chlorid.

¹⁾ Inaugural-Dissertation »Ueber einige Oxyanthrachinone«. Berlin 1887.

²⁾ Diese Berichte XX, 2222.