

Ber. für $C_7H_4N_2O_2$	Gefunden
C 56.76	57.12 pCt.
H 2.70	2.92 »

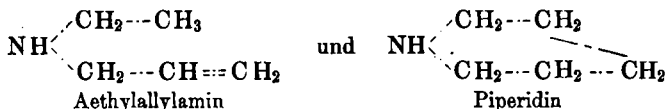
Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction in zwei getrennten Phasen und zwar im Sinne folgender Zeichen verlaufen ist:  
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHNOH + PCl_5 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHNCl + POCl_3 + HCl$   
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHNCl = HCl + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN.$

Die Reaction könnte vielleicht bei Körpern, in welchen der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff der Gruppe  $CHNOH$  durch Atomcomplexe ersetzt ist, in der ersten Phase stehen bleiben. Dahin zielende Versuche mit dem oben beschriebenen Phenylisonitrosoessigäther,  $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CO_2C_2H_5$ , haben bis jetzt nur gezeigt, dass eine kaum minder heftige Reaction als bei dem Nitrobenzaldoxim eintritt<sup>1)</sup>.

## 102. C. Liebermann und C. Paal: Ueber Derivate des Allylamins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bereits im Jahre 1873 hat Rinne<sup>2)</sup>, von dem Gedanken ausgehend, dass Piperidin und Aethylallylamin die gleiche Rohformel besitzen, die Aethylirung des Allylamins studirt, und die Nichtidentität des Aethylallylamins mit Piperidin festgestellt. Nachdem man aber seither die Constitution des Piperidins genauer kennen gelernt hat, erscheint auch wieder ein innerer Zusammenhang und eine Ueberführbarkeit des Aethylallylamins und seiner Homologen in Piperidin und die Homologen desselben keineswegs ausgeschlossen. Betrachtet man nämlich die Formeln:

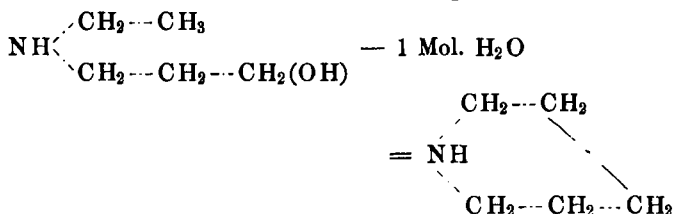


so wäre behufs Umwandlung der ersteren in die zweite Verbindung nur eine Umlagerung nöthig, welche unter Aufhebung der doppelten Bindung den Schluss des Pyridinringes bewerkstelligte. Eine derartige Umlagerung schien uns möglicherweise durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Allylbase bewirkt werden zu können. Wir setzten dabei voraus, dass die concentrirte Schwefelsäure, wie es

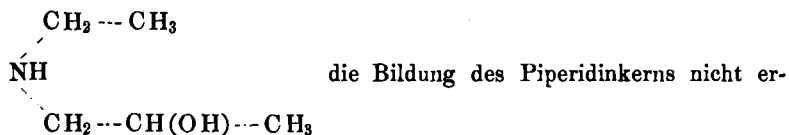
<sup>1)</sup> Vgl. auch A. Janny, diese Berichte XVI, 172.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 261.

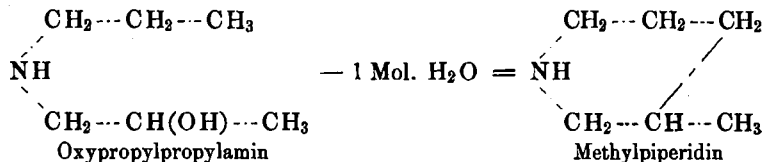
Oppenheim<sup>1)</sup> bereits am Chlorallyl beobachtet hat, der Allylgruppe ein Wassermolekül zuführen, dieses dann aber unter Entnahme eines Wasserstoffs aus dem Aethylrest wieder abspalten könnte.



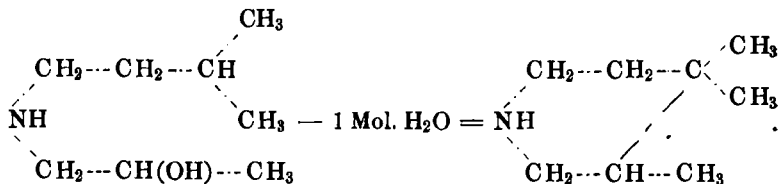
Da indess der Analogie nach zu erwarten stand, dass die Wasseraddition an den Allylrest so verlaufen möchte, dass die Hydroxylgruppe nicht dessen End- sondern seinem mittleren Kohlenstoffatom zugeführt würde, und da aus einem Oxypropyläthylamin von der Formel



folgen kann, so setzten wir von vorn herein keine allzugrossen Hoffnungen in das Gelingen dieser Versuche in der Aethylreihe. Dagegen liegt es auf der Hand, dass es nur der Verlängerung der Alkylkette, d. h. der Anwendung der höheren Homologen des Aethylallylamins bedarf, um wieder die Bildung des Piperidinkerns theoretisch möglich erscheinen zu lassen:



Um die Schliessung des Rings zu ermöglichen, mochte es vielleicht nöthig werden, Alkylgruppen mit einem möglichst beweglichen Wasserstoffatom anzuwenden, wie es z. B. das tertiäre des Isoamyls ist. Allylisoamylamin könnte dann ein Trimethylpiperidin in folgender Weise liefern:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 367.

Die Aufgabe schien daher auch in sofern reizvoll, als sie gestatten würde, nach Belieben die verschiedenartigsten Homologen ebenso wie die Alkylverbindungen des Piperidins zu gewinnen.

Wir haben bisher nur den ersten Theil unserer Erwartungen betreffs der Wasseraufnahme bestätigt gefunden und theilen im Folgenden das angesammelte Material mit; bezüglich der zweiten Phase der beabsichtigten Reaktion sind wir noch zu keinem abschliessenden Urtheil gelangt. Nebenbei haben wir noch ein sehr eigenthümliches Verhalten der Allylplatin-salmiäke aufgefunden.

Von den Alkylallylaminbasen haben wir die des Aethyl, Propyl und Amyl dargestellt. Behufs der Alkylierung befand sich das Allylamin (bis zu 100 g) in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen und in kaltes Wasser eingestellten Rundkolben, in welchen das Alkylhalogenür (Aethyljodür, Normalpropylbromür, Isoamylbromür) je 1 Molekül auf 1 Molekül Base, langsam zutropfen gelassen wurde. Die Aethylverbindung blieb nach beendetem Zutropfen über Nacht stehen und wurde dann noch 1 Stunde im Wasserbad erwärmt, wonach die ganze Masse in Reaktion getreten und in einen Krystallkuchen verwandelt war. Mit dem Bromamyl ging die Reaktion schon so träge vor sich, dass nach etwa 16 stündiger Behandlung im Wasserbade noch 15 pCt. des Bromamyls unverbunden waren. Die weitere Darstellung der Aethylverbindungen geschah ganz nach der Vorschrift von Rinne; für die Basen mit höherem Radikal kam ein abgekürztes Verfahren zur Anwendung. In diesen Fällen wurde die Reaktionsmasse in wenig Wasser gelöst, und durch Filtration durch ein Nastfilter von noch unangegriffenem Alkylhalogenür getrennt; die durch festes Natron darauf alkalisch gemachte Lösung schied einen Theil der Base an der Oberfläche aus, der abgehoben wurde; der Rest wurde mit Aether ausgeschüttelt, nach Verjagen des Aethers mit dem erstgewonnenen Basen-antheil zusammen über Stangenkali getrocknet und dann rektificirt. Etwaige Ammoniumbasen, welche in der mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Lösung verblieben sein mussten, wurden bisher nicht näher untersucht.

Neben der secundären Base hatten sich stets, im etwa halben Gewicht derselben, tertiäre Basen gebildet. Stets fand sich auch noch unangegriffenes Allylamin vor. Die Trennung dieser Gemische durch Fraktioniren erforderte oft wiederholte Destillationen; auch so konnten die Siedepunkte nur innerhalb mehrerer Grade liegend erhalten werden. Bisweilen trübte sich beim Destilliren die Flüssigkeit und es schieden sich kleine Mengen glitzernder Blättchen aus, die später wieder verschwand oder verharzten, und deren genauere Untersuchung bisher nicht gelang. Die so erzeugten Allylbasen sind farblose, dem Allylamin ähnlich riechende Flüssigkeiten. Ihre Löslichkeit im Wasser nimmt mit der Zahl und Grösse der Alkyle beträchtlich ab; während

Allylamin und Aethylallylamin mit Wasser mischbar sind, bedarf Propyl- etwa 15—20, Dipropylallylamin mindestens 50 Theile Wasser zur Lösung, Amylallylamin ist darin fast unlöslich.

Die salzsauren Lösungen dieser Basen entfärben sämmtlich Bromwasser; übersättigt man darauf mit Alkali, so werden selbst sehr verdünnte Lösungen durch Ausscheiden einer gelblichen, öligen Base milchig getrübt; diese Reaktion haben wir später zur Prüfung auf die Anwesenheit der noch unveränderten Allylgruppe benutzen können.

Monoäthylallylamin,  $(C_3H_5)(C_2H_5)NH$ . Bereits von Rinne dargestellt. Den von ihm angegebenen Siedepunkt können wir bestätigen; wir fanden ihn bei 84—86°.

Salzsaures Aethylallylaminplatinchlorid,  
 $[(C_2H_5)(C_3H_5)NH \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ ,  
 krystallisirt aus Wasser in orangefarbenen, ziemlich gut ausgebildeten Krystallen, aus Alkohol in Nadeln, und ist wasserfrei. Schmelzpunkt unter Erweichen bei 154—156°.

	Gefunden	Berechnet
Pt <sup>1)</sup>	33.45	33.62 pCt.

Das saure Oxalat bildet in Alkohol schwerlösliche farblose Blättchen.

Diäthylallylamin,  $(C_2H_5)_2(C_3H_5)N$ . Rinne giebt den Siedepunkt bei 100—103° an, nach unseren Beobachtungen liegt er höher zwischen 110—113°.

Salzsaures Diäthylallylaminplatinchlorid,  
 $[(C_2H_5)_2C_3H_5N \cdot HCl]_2 PtCl_4$ .  
 Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in grossen, hell orange gefärbten, spiessigen, wasserfreien Krystallen, die bei 128—130° schmelzen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Pt	30.20	30.53	30.76	30.54 pCt.

Aus Wasser krystallisirt es in orangerothern, flächenreichen, triklinen Formen, gleichfalls wasserfrei (Analyse III). Ueber den Wassergehalt dieser und der folgenden Platinchloridsalze kann man sich leicht täuschen, da sie bereits bei 110° einen kleinen Gewichtsverlust erleiden, der aber nicht von Krystallwasser, sondern von beginnender Zersetzung herrührt. Das Trocknen darf daher nicht über 104° geschehen.

Monopropylallylamin,  $(C_3H_7)(C_3H_5)NH$ . Die Base siedet bei 110—114°, ihr specifisches Gewicht beträgt 0.7708 bei 18° und auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

<sup>1)</sup> Pt = 194.

Salzsaures Propylallylaminplatinchlorid,  
 $[(C_3H_7)(C_3H_5)NH \cdot HCl]_2PtCl_4$ ,  
 orange Krystalle.

	Gefunden	Berechnet
Pt	31.89	31.90 pCt.

Saures oxalsaures Propylallylamin,  $(C_3H_7)(C_3H_5)NH \cdot (C_2O_4H_2)$ . Beim Zusatz alkoholischer Oxalsäurelösung zur Base fällt das saure Oxalat als dicker weisser Krystallbrei aus. Setzt man Base im Ueberschuss zu, so löst sich wieder Alles auf, da das neutrale Salz sehr leicht löslich ist. Beim Verdunsten wird Letzteres in breiten äusserst dünnen, durchsichtigen, zerfliesslichen Blättern erhalten. Erhitzt man dasselbe trocken im Wasserbade, so verliert es die Hälfte seiner Base und geht in das saure Oxalat über, welches aus Alkohol in schönen, schwer löslichen Nadeln krystallisirt erhalten wird. Nach zweistündigem Erhitzen des mit Ueberschuss von Base dargestellten neutralen Oxalats im Wasserbade fanden sich kaum noch Spuren des neutralen Salzes vor, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol in der Mutterlauge bleiben. Das saure Oxalat ist wasserfrei:

	Gefunden	Berechnet
C	51.33	50.79 pCt.
H	8.56	7.94 »
N	8.30	7.41 »

Da die Zahlen vorstehender Analyse nicht sehr scharf ausgefallen waren, so wurde zur Controlle eine Oxalsäurebestimmung ausgeführt welche ergab:

	Gefunden	Berechnet
Oxalsäure	48.34	47.62 pCt.

Auch die übrigen Allylbasen geben unter denselben Bedingungen krystallisirte, in Alkohol schwer lösliche saure Oxalate.

Dipropylallylamin,  $(C_3H_7)_2(C_3H_5)N$ . Den Siedepunkt der Base konnten wir nicht genau feststellen. Er dürfte etwa bei 145—150° liegen.

Salzsaures Dipropylaminplatinchlorid,  
 $[(C_3H_7)_2(C_3H_5)N \cdot HCl]_2PtCl_4$ ,  
 wird leicht rein erhalten, da es aus Wasser in sehr schön glänzenden, dicken, orangeröthen Krystallen gewonnen wird, wobei aber längeres Kochen zu vermeiden ist. Die Krystalle verwittern nicht und sind wasserfrei; ihr Pulver ist auffallend hell gefärbt.

	Gefunden			Berechnet
Pt	28.17	28.17	28.31	28.13 pCt.

Hr. Bärwald hatte die Güte, die Krystalle im Institut des Hrn. Dr. Arzruni zu messen, und theilt uns darüber gütigst das Folgende mit:

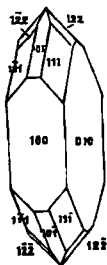
Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.98312 : 1 : 1.12170.$$

Beobachtete Formen: 111, 101, 100, 010, 122, 142.

Lebhaft roth gefärbte, nach der Axe  $o$  entwickelte Krystalle:

	Beobachtet	Berechnet
111 . 111	= 72° 58*	—
111 . $\bar{1}11$	= 74° 25*	—
010 . 111	= 53° 34	53° 31
101 . 111	= 36° 29	36° 29
100 . 111	= 52° 50	52° 48
111 . 122	= 16° 25	16° 24
122 . $\bar{1}22$	= 41° 35	41° 35
100 . 142	= 76° 36	76° 55 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
142 . $\bar{1}42$	= 26° 31 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	26° 29
111 . 142	= 28° 38	28° 41
010 . 142	= 27° 03	27° 10.



Sehr vollkommen spaltbar nach 100, weniger nach 111. Ebene der optischen Axen 001; erste Mittellinie die Axe  $a$ . Starke Dispersion.

2 E für Natriumlicht 61° 26'

Lithiumlicht 51° 58'

Thalliumlicht wird vollkommen absorbiert.

Als wir die Mutterlaugen dieser aus kochendem Wasser umkrystallisirten Verbindung der allmählichen Verdunstung an der Luft überliessen, wurden rein citronengelbe, zu Kugeln gruppirte Nadelchen eines neuen Platinsalzes beobachtet. Dieselben zeigten einen so abweichenden Platingehalt, dass wir sogleich vermutheten, sie möchten nicht einer unserm Dipropylallylamin beigemischten Base, sondern der Zersetzung der oben beschriebenen Platinverbindung ihren Ursprung verdanken. Der Versuch bestätigte diese Ansicht.

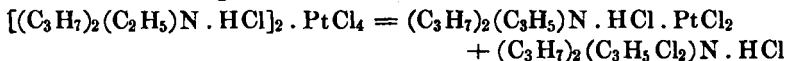
Kocht man die orangefarbene, wässrige Lösung der Krystalle von salzsaurem Dipropylallylaminplatinchlorid einige Zeit unter Erneuerung des verdunstenden Wassers, so hellt die Lösung beträchtlich auf. Bei einer gewissen Concentration wird die erkaltende Lösung von einer sich ölig abscheidenden Platinverbindung trübe. Setzt man nun wieder etwas Wasser hinzu, kocht auf und lässt dann langsam erkalten, so scheidet sich die neue Verbindung in feinen, citronengelben Nadeln ab.

Salzsaures Dipropylallylaminplatinchlorür,  
 $(C_3H_7)_2(C_3H_5)N \cdot HCl \cdot PtCl_2$ .

Man kann die feuchte Verbindung ohne Veränderung wiederholt aus Wasser umkrystallisiren; einmal getrocknet, wie auch nach mehrtägigem feuchten Stehen, verträgt sie dies nicht mehr, indem dann eine theilweise Abscheidung von Platin erfolgt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur reducirt sich die trockene Verbindung nach einigen Tagen etwas am Licht. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, in Alkohol als Oel leicht, im festen Zustand schwer löslich und in kleinen Nadelchen krystallisirbar. Sie schmilzt bei 152—153°. Bei der Analyse ergab sie folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	24.10	24.37 pCt.
H	4.95	4.51 »
Cl	23.95	24.04 »
Pt	43.04	43.90 »

Der Schluss lag nahe, die Entstehung dieser Platinchlorürverbindung auf die Wirksamkeit der ungesättigten Allylgruppe zurückzuführen, welche sich eines Theils des Chlors des Platinchlorids bemächtigt. Nach der Gleichung:



sollten dann 63 pCt. der Platinchloridverbindung an Platinchlorürverbindung erhalten werden. Der Versuch ergab in der That diese Ausbeute an Platinchlorürverbindung; das nur wenig Platin enthaltende Filtrat enthielt das salzsaure Salz einer besonderen Base, deren Untersuchung wir noch nicht beendet haben.

Die Annahme, dass der Grund der Bildung dieser Chlorürverbindung in der Allylgruppe liege, findet darin ihre Bestätigung, dass ganz allgemein auch die sämtlichen übrigen Allylplatin-salmiake unter denselben Bedingungen genau die gleichen Reaktionen und Verbindungen zeigen. Es entstehen citronengelbe bis sehr hell ockerfarbene Niederschläge, deren Zusammensetzung derjenigen des soeben beschriebenen Salzes analog ist.

Die eigenthümliche Zusammensetzung dieser Platinchlorürverbindungen, welche von der schematischen Formel der bisher bekannten Platosamine schon insofern abweicht, als sie auf ein Platinatom nur ein Stickstoffatom enthält, liess es zweifelhaft erscheinen, ob das Molekül Salzsäure als Säure oder als additioneller Bestandtheil der Allylgruppe zu betrachten, d. h. ob die zu Grunde liegende Base chlorhaltig sei. Deshalb wurde der Versuch gemacht, die Base der Platinchlorürverbindung zu isoliren. Aus der heissen Lösung der letzteren liess sich das Platin leicht durch Schwefelwasserstoff fällen. Die

aus dem salzsauren Filtrat durch Kali freigemachte Base war in Wasser schwer löslich und erwies sich als chlorfrei. Ein gleiches Resultat wurde bei der Untersuchung der Base aus dem salzsauren Allylaminplatinchlorür erhalten, welche sich als Allylamin erwies (s. weiter unten). Die obige Formel der Verbindung drückt daher die Constitution derselben aus <sup>1)</sup>.

Salzsaures Monoäthylallylaminplatinchlorür,  
 $(C_2H_5)(C_3H_5)NH \cdot HCl \cdot PtCl_2$ ,

krystallisirt wasserfrei in citronengelben Nadeln. Sie schwärzen sich bei 200° und schmelzen unter Gasentwicklung bei 220°.

	Gefunden	Berechnet
Pt	49.97	50.25 pCt.

Salzsaures Diäthylallylaminplatinchlorür,  
 $(C_2H_5)_2(C_3H_5)N \cdot HCl \cdot PtCl_2$ ,

Zu Kugeln gruppirte chamois Nadelchen, die bei 189° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
Pt	46.57	46.86 pCt.

Salzsaures Allylaminplatinchlorür,  
 $(C_3H_5)NH_2 \cdot HCl \cdot PtCl_2$ .

Zu Kugeln gruppirte, hell ockerfarbene Nadeln. Dass der Vorgang der Umwandlung des Allylplatinsalmiaks beim Kochen mit Wasser bisher unbekannt geblieben ist, ist sehr auffallend. Im Uebrigen verläuft er wie bei den Analogen mit grosser Leichtigkeit und in kurzer Zeit.

	Gefunden	Berechnet
Pt	54.14	54.17 pCt.

Die diesem Salze zu Grunde liegende Base, wie oben erwähnt isolirt, erwies sich als Allylamin. Sie war chlorfrei, mit Wasser mischbar; die Lösung ihres salzsauren Salzes entfärbte Bromwasser; ihr Siedepunkt lag gegen 60°; endlich gab sie mit Platinchlorid den gewöhnlichen Allylplatinsalmiak, welcher enthielt:

	Gefunden	Berechnet
Pt	37.15	37.21 pCt.

Wir wollen hier nicht unerwähnt lassen, dass platinorganische Verbindungen, aber von anscheinend anderer Zusammensetzungsart für das

<sup>1)</sup> Diese Verbindungen lassen sich auch als Diplatinverbindungen einer allgemeinen Formel: 
$$\begin{array}{c} Cl_2Pt \cdots NR_3 \cdots Cl \\ | \\ Cl_2Pt \cdots NR_3 \cdots Cl \end{array}$$
 (in der R = H oder Radikal) betrachten. Ihre Formel enthielte dann einen Wasserstoff weniger als die obige; durch die Analyse lässt sich dieser Unterschied kaum mehr sicher nachweisen.



Piperidin und Chinolin von Williams<sup>1)</sup> und für das Pyridin von Anderson<sup>2)</sup> bereits beschrieben worden sind. Anderson's Pyridinverbindungen, welche durch Kochen der wässrigen Lösungen des Pyridinplatin-salmiaks oder besser durch Erhitzen derselben auf 140° entstehen, haben wir von Neuem dargestellt und die von Anderson angegebenen Eigenschaften wie die Zusammensetzung durchaus bestätigt gefunden. Die eine der Verbindungen, welche sich aus der kochenden Flüssigkeit als citronengelbes, unlösliches, schweres Pulver abscheidet, gleicht äusserlich unseren Chlorürverbindungen sehr, hat aber die Zusammensetzung  $(C_5H_5N)_2 \cdot PtCl_4$ .

	Gefunden	Berechnet
Pt	39.41	39.33 pCt.
Cl	28.30	28.71 »

Die andere krystallisirt beim Erkalten der Mutterlauge in gelben Blättchen und ist  $(C_5H_5N)_2PtCl_4 + HCl$  zusammengesetzt.

	Gefunden	Berechnet
Pt	36.85	36.76 pCt.

Dagegen verändern sich Pyridinplatin-salmiak und Chinolinplatin-salmiak beim blossen Kochen ihrer wässrigen Lösungen nicht.

Isoamylallylamin,  $(C_3H_5)(C_5H_{11})NH$ , haben wir endlich gleichfalls in reinem Zustand dargestellt. Es siedet bei 148—153° und hat bei 18° ein specifisches Gewicht von 0.7777 auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

	Gefunden	Berechnet
C	75.35	75.59 pCt.
H	14.12	13.38

Die vorbeschriebenen Allylbasen wurden, wie oben bereits bemerkt, der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure unterworfen. Auf 1 Theil Base erwiesen sich 3½ Theile concentrirte Schwefelsäure als zweckmässiges Mengenverhältniss; die Temperatur wurde im Oelbad auf 130—140° erhalten, wobei die Mischung sich zwar oberflächlich bräunte, aber noch keine Verkohlung zeigte. Es empfiehlt sich, eine Reaktionsdauer von 2—3 Tagen zuzulassen. Zur Gewinnung der Basen wird die erkaltete Säurelösung in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt; endlich wird noch der Rest der Basen durch Ausschütteln mit Aether aus der zuvor nicht ausschüttelbaren Flüssigkeit gewonnen. Die Basen werden dann fractionirt.

Die Reaktion ist in allen Fällen die nämliche. Neben unveränderter Base findet man nach der Reaktion zurückgebildetes Allyl-

<sup>1)</sup> Jahresberichte d. Chemie 1858. 357.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 96, 200.

amin und eine bedeutend höher als das Ausgangsprodukt siedende neue Base, deren Menge etwa 40 pCt. des Ausgangsmaterials ausmacht. Letztere besitzt einen eigenthümlichen, obwohl nicht sehr starken, nikotinartigen Geruch, der uamentlich beim Erwärmen hervortritt. Bei kleinen Mengen gelingt es nicht, einen festen Siedepunkt dieser neuen Basen, welche stets die höchst siedenden Antheile ausmachen, zu finden. Dies ist uns nur für das in etwas grösserem Maassstabe dargestellte Umwandlungsprodukt des Monopropylallylamins geglückt. Die Platinsalmiäke dieser neuen Basen sind im Gegensatz zu denen der Ausgangsprodukte in Wasser und Alkohol sehr löslich und schlecht krystallisirbar. Die Basen sind sauerstoffhaltig und ihre salzsauren Lösungen entfärben Bromwasserstoff nicht mehr, ein Zeichen, dass eine Sättigung der Allylgruppe stattgefunden hat.

Die Zusammensetzung dieser neuen Basen ist die des Ausgangsprodukts plus 1 Mol.  $H_2O$ . Am ausführlichsten wurde das

Oxypropylamin  $(C_3H_6 \cdot OH)(C_3H_7)NH$  untersucht, welches bei der entsprechenden Behandlung des Propylallylamins mit Schwefelsäure entsteht. Nach wiederholter Rektifikation zeigte dasselbe den Siedepunkt  $174-177^{\circ}$ , es besitzt im flüssigen Zustand das specifische Gewicht 0.9018 bei  $18^{\circ}$ . Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ist es eine farblose Flüssigkeit, aber schon bei geringer Temperaturemniedrigung erstarrt es zu schönen Nadeln, welche bei  $30^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	61.81 pCt.	61.53 pCt.
H	12.90 »	12.81 »

Salzsaures Oxypropylpropylaminplatinchlorid,  $[(C_3H_6 \cdot OH)(C_3H_7)NH \cdot HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$ , krystallisirt aus Wasser in verwitternden Wäzchen.

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	5.34 pCt.	5.29 pCt.

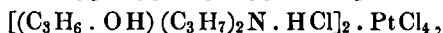
im entwässerten Salz

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.24 pCt.	30.22 pCt.

Oxypropyldipropylamin,  $(C_3H_6 \cdot OH)(C_3H_7)_2N$ .

	Gefunden	Berechnet
C	67.42	67.92 pCt.
H	14.16	13.21 »

Salzsaures Oxypropyldipropylaminplatinchlorid,



war wasserfrei und enthielt

	Gefunden	Berechnet
Pt	26.93 pCt.	26.73 pCt.

Oxypropyläthylamin,  $(C_3H_6OH)(C_2H_5)NH$ , die Base siedete gegen  $160^0$ .

	Gefunden	Berechnet
N	13.56 pCt.	13.59 pCt.

Salzsaures Oxypropyläthylaminplatinchlorid,  $[(C_3H_6OH)(C_2H_5)NH \cdot HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$ , äusserst leicht lösliches Salz.

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	2.64 pCt.	2.84 pCt.

im getrockneten Salz.

	Gefunden	Berechnet
C	19.58 pCt.	19.51 pCt.
H	4.55 »	4.55 »
Pt	31.53 »	31.54 »

Salzsaures Oxypropyldiäthylaminplatinchlorid,  $[(C_3H_6OH)(C_2H_5)_2N \cdot HCl]_2PtCl_4$ , äusserst leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet
Pt	29.34 pCt.	29.02 pCt.

Oxypropylamylamin,  $(C_3H_6OH)(C_5H_{11})NH$ . Der Siedepunkt liegt gegen  $200^0$ ; in einer Kältemischung erstarrt es zu asbestähnlichen Nadeln, die wenige Grade über  $0^0$  wieder schmelzen. In Wasser ist es unlöslich.

	Gefunden	Berechnet
C	65.55 pCt.	66.20 pCt.
H	13.12 »	13.10 »

Die Frage unter welchen Bedingungen die Oxybasen Wasser verlieren, werden wir später behandeln. Schon jetzt haben wir konstatiert, dass eine erneute Behandlung derselben mit concentrirter Schwefelsäure eine Umwandlung bewirkt, aber das spärliche Material liess keine genauere Beobachtung zu.

Die oben beschriebenen Oxybasen bilden eine keineswegs an sich sondern nur bezüglich der Art ihrer Entstehung neue Gruppe. Das Oxypropyldiäthylamin ist sogar bereits auf anderem Wege von Ladenburg<sup>1)</sup> dargestellt und einer Gruppe »Alkine« zugetheilt worden, zu welcher auch unser Oxypropyldipropylamin gehört. Ladenburg erhält diese Verbindungen durch Einwirkung von Chlorhydrinen auf Imidbasen; ihre allgemeine Formel ist daher  $C_n H_{2n} \begin{matrix} OH \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$ . Die Bezeichnung dieser Gruppe von Verbindungen mit einem speciellen Namen erscheint uns deshalb nicht recht zweckmässig, weil kein Grund

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2407.

vorliegt, die Einwirkungsprodukte der Imidbasen von denen des Ammoniaks, der Aminbasen und Nitrilbasen zu unterscheiden, von denen allen Vertreter, — die der Aminbasen sind oben angeführt, — bereits vorliegen. Hierhin gehören z. B. das längstbekannte Oxäthylamin,  $C_2H_4 \leftarrow \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$  und das Cholin  $C_2H_4 \leftarrow \begin{matrix} OH \\ NR_3 \end{matrix} . OH$  mit seinen Analogen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule<sup>1)</sup>.

### 103. O. Wallach: Ueber Oxaline und Glyoxaline. II.

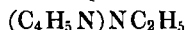
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 3. März.)

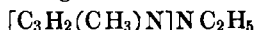
In meiner letzten Mittheilung<sup>2)</sup> über die Oxaline habe ich gezeigt, dass dieselben als secundäre Basen aufzufassen sind, in denen der am Stickstoff stehende Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist und dass die dem Oxalmethylin zu Grunde liegende Base nichts anderes ist als das Glyoxalin. Die Beziehungen beider Verbindungen zu einander werden also verdeutlicht durch die Formeln:



Dem Oxaläthylin musste entsprechend die Formel



zugeschrieben werden. Zweifelhaft war es noch gelassen<sup>3)</sup>, ob die ihm zu Grunde liegende Base  $(C_4H_5N)NH$  dem Glyoxalin homolog oder ob sie ganz anders constituirt sei. Im ersteren Falle kann derselben selbstverständlich lediglich die Formel



d. h. die eines methylirten Aethylglyoxalins, zukommen. Um diese natürlich nur auf experimentellem Wege lösbare Frage zu entscheiden, sind zunächst die folgenden Versuche angestellt worden.

1 Mol. Glyoxalin wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Bromäthyl entweder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen oder kurze Zeit auf 120° erhitzt; die entstandene Doppelverbindung wurde in Wasser gelöst, mit wässrigem Kali bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und die nun vorhandene freie Base

<sup>1)</sup> Meinem Assistenten Herrn Hagen, welcher mich bei dieser Untersuchung mit Geschick und Ausdauer unterstützt hat, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank. Liebermann.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 317 und diese Berichte XV, 644.

<sup>3)</sup> a. a. O. 326.