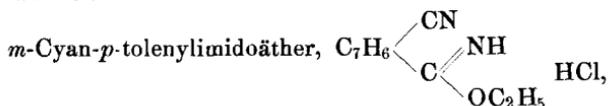


0.1506 g gaben 0.0777 g Wasser = 5.98 pCt. Wasserstoff und 0.3184 g Kohlensäure = 58.47 pCt. Kohlenstoff.

Aus diesen Zahlen lässt sich nur ein Körper, $C_{11}H_{13}N_2OCl$, ausrechnen:

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	58.93	58.47 pCt.
H_{13}	13	5.80	5.93 »
Cl	35.5	15.62	14.64 »
N_2	28	12.50	13.80 »

Es war demnach in dem Nitril nur eine Cyangruppe in den Imidoäther verwandelt und somit ein



gebildet worden, welcher natürlich keine inneren Condensationsproducte zu bilden vermag.

Die beiden vorstehenden Arbeiten wurden im Jahre 1886 im chemischen Laboratorium der Königl. Thierarzneischule zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. A. Pinner für das rege Interesse, welches er für den Fortgang dieser Arbeit zeigte, sowie für seine freundliche Unterstützung durch Rath und That auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

491. S. Gabriel: Ueber Vinylamin und Bromäthylamin. (II.)

[Mittheilung aus dem I. chem. Univers.-Labor. zu Berlin No. DCCXXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. Mai.)

Die in der ersten Mittheilung über Vinylamin¹⁾ beschriebene Darstellung der Base wurde in der Weise ausgeführt, dass man eine Lösung von Bromäthylaminbromhydrat mit feuchtem Silberoxyd destillirte. Die Reaction vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:

$$C_2H_4Br.NH_2.HBr + Ag_2O = 2AgBr + H_2O + C_2H_3.NH_2,$$

stellt sich also der Bildung des Trimethylvinylumhydrates (Neurins) an die Seite, welches zuerst von Hofmann aus Trimethylbromäthy-

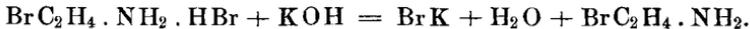
¹⁾ Diese Berichte XXI, 1049.

liumbromid gleichfalls unter Benutzung des Silberoxydes dargestellt worden ist.

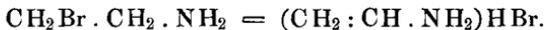
Das Vinylamin lässt sich jedoch bequemer auch ohne Zuhilfenahme von Silberoxyd und zwar auf folgendem Wege bereiten.

1. *Bromäthylaminbromhydrat und Kaliumhydrat.*

Versetzt man eine kalte Lösung von 1 Molekül Bromäthylaminbromhydrat (2.05 g) in 10 ccm Wasser mit 1 Molekül Kali (d. h. 10 ccm Normalkali), so zeigt diese Mischung (A.) stark alkalische Reaction und deutlichen Amingeruch, welcher zweifellos von freiem Bromäthylamin herrührt:



Zur Absättigung der vorhandenen Alkalinität ist nahezu die theoretische Menge Normalsalzsäure (9.6 ccm) nöthig und diese neutralisirte Lösung giebt mit Jodwismuthkaliumlösung keine Fällung, so dass unter den genannten Bedingungen Vinylamin nicht gebildet worden ist. Taucht man dagegen die Mischung A in einem zugestopften Kölbchen 10 Minuten lang in 45–48° warmes Wasser, so verschwindet die Alkalinität zum grössten Theile, so dass zur Absättigung schon etwa 2 ccm Normalsalzsäure genügen. In dieser Lösung sind nunmehr, wie man durch Zusatz von Jodwismuthkalium erkennen kann, beträchtliche Mengen von Vinylamin vorhanden; die Bildung desselben ist demnach auf Umlagerung des freien Bromäthylamins zurückzuführen:



Man braucht die Flüssigkeit nunmehr nur mit Alkali zu übersättigen und zu destilliren, um eine Lösung von Vinylamin zu erhalten, welche alle früher angegebenen Eigenschaften zeigt.

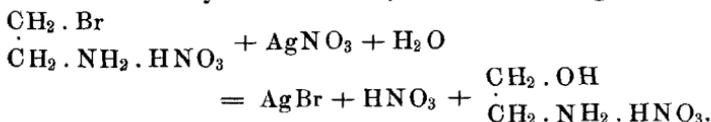
Soll in der eben beschriebenen Weise oder nach der früher angegebenen Methode — die Ausbeute ist in beiden Fällen annähernd gleich — ein lediglich Vinylamin enthaltendes Destillat erhalten werden, so darf man die Destillate nur so lange sammeln, als eine Probe auf Zusatz von 1 procentiger Pikrinsäurelösung keine Fällung giebt. Die späteren Antheile des Destillates enthalten nämlich eine weit schwerer als das Vinylamin flüchtige Base, welche ein schwerlösliches krystallinisches Pikrat liefert. Ein derartig erhaltenes Pikrat brauchte zu seiner Auflösung etwa die 60fache Menge siedendes Wasser und schied sich alsdann beim Erkalten der Lösung in gezackten, gelben Nadeln ab; letztere sinterten um 200° und schmolzen bei 205–206°; sie ergaben nach dem Trocknen bei 100° folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$
C	34.39	—	34.16 pCt.
H	3.50	—	3.20 »
N	—	19.65	19.93 »

Das Salz ist somit nach Zusammensetzung und Schmelzpunkt offenbar identisch mit den bereits früher¹⁾ erwähnten Pikraten; doch hat sich die Natur der zu Grunde liegenden Base aus Mangel an Material noch immer nicht ermitteln lassen.

2. Bromäthylaminbromhydrat und Silbernitrat

setzen sich, wenn nahezu äquimoleculare Mengen in wässriger Lösung vermischt werden, unter Abscheidung von Bromsilber zu Bromäthylaminnitrat um. Fügt man nun zur filtrirten Lösung ein zweites Molekül Silbernitrat, so tritt in der Kälte keine Fällung ein; erst durch stundenlanges Kochen gelingt es, das zweite Bromatom in Form von Bromsilber zu eliminiren, wobei es zweckmässig erscheint, das entstandene Bromsilber zeitweise durch Filtration zu entfernen. Tritt selbst nach längerem Kochen keine weitere Fällung ein, so entfernt man den geringen Ueberschuss von Silber durch wenige Tropfen Salzsäure, filtrirt und dampft auf dem Wasserbade ein. Dabei verbleibt ein Syrup, welcher im trockenen Vacuum zu einem hygroskopischen Krystallbrei erstarrt; letzterer zeigt die Eigenschaften des weiter unten beschriebenen Oxäthylaminnitrats, ist also wie folgt entstanden:



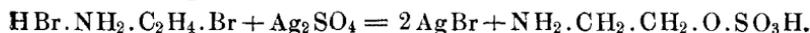
3. Bromäthylaminbromhydrat und Silbersulfat.

Versetzt man eine heisse Lösung von 1 Molekül Silbersulfat in der hundertfachen Wassermenge mit etwas weniger als 1 Molekül des Bromäthylaminsalzes, so fällt zunächst nur die Hälfte des Broms als Bromsilber aus; wird nun die Flüssigkeit mehrere Stunden am Sieden erhalten und dann eingedampft, so geht allmählich auch das zweite Bromatom an Silber. Man filtrirt nunmehr die Lösung, versetzt sie zur Entfernung der geringen Menge in Lösung verbliebenen Silbers mit überschüssiger Salzsäure, filtrirt und dampft auf dem Wasserbade so lange ein, bis der anfangs verbliebene Syrup sich in eine Krystallmasse verwandelt hat. Letztere lässt sich aus einer geringen Menge heissen Wassers in wasserklaren, kalkspathähnlichen Rhomboëdern gewinnen, welche in Aussehen und Verhalten mit der aus Vinylamin und Schwefelsäure¹⁾ erhaltenen Verbindung übereinstimmen (berechnet für $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_4$: 22.70, gefunden 23.47 pCt. Schwefel). Der Körper besteht demnach, wie bereits am angegebenen Orte vermuthet wurde, aus Amidoäthylschwefelsäure, $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$, da seine Bil-

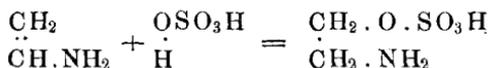
¹⁾ Diese Berichte XXI, 1053.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1056.

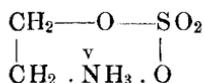
dung aus Bromäthylamin und Silbersulfat sich ungezwungen folgendermassen wiedergeben lässt:



Die früher beobachtete Entstehung der nämlichen Verbindung aus Vinylamin und Schwefelsäure wird nunmehr wie folgt zu formuliren sein:



Da die Amidoäthylschwefelsäure jedoch vollkommen neutral ist und weder mit Säuren noch Alkalien Verbindungen eingeht, so haben sich Amidogruppe und Schwefelsäurerest im Molekül offenbar gegenseitig abgesättigt, wie es die folgende Formel veranschaulicht:



Nach Messungen des Hrn. Privatdocenten Dr. A. Fock krystallisiert Amidoäthylschwefelsäure

»monosymmetrisch

$$a : b : c = 1.2327 : 1 : 1.6311$$

$$\beta = 86^\circ 39'$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} \text{ } 0 \text{ P, } p = \{111\} - \text{P und } o = \{\bar{1}11\} + \text{P.}$$

Kleine glänzende Krystalle von 2—3 mm Grösse, meist tafelförmig nach der Basis. Die Hemipyramide o wurde nur an einzelnen Individuen als äusserst schmale Randfläche beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$p : p = 111 : \bar{1}11$	$86^\circ 46'$	—
$c : p = 001 : 111$	$62^\circ 11'$	—
$c : o = 001 : \bar{1}11$	$66^\circ 15'$	—
$o : o = \bar{1}11 : \bar{1}11$	$90^\circ 50'$	$90^\circ 36'$
$o : p = \bar{1}11 : 111$	$69^\circ 18'$	$69^\circ 36'$

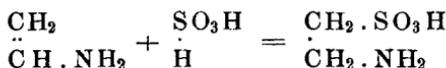
Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c.«

4. Vinylamin und Schwefligsäure.

Eine Lösung von Vinylamin wurde mit wässriger oder gasförmiger Schwefligsäure übersättigt und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein krystalldurchsetzter Syrup; die Lösung desselben in einer geringen Menge warmen Wassers schied beim Erkalten demantglänzende Nadeln aus, deren Analyse auf die Formel $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_3$ deutete:

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₂ H ₇ NSO ₃	I.	II.
C	19.20	19.81	— pCt.
H	5.60	6.05	— »
S	25.60	—	26.20 »

Die vorliegende Verbindung stimmt nicht bloß in ihrer Zusammensetzung, sondern auch, wie mir Hr. Dr. A. Fock mitgeteilt hat, krystallographisch mit dem Taurin überein; somit hat sich die Schwefligsäure folgendermaßen an das Vinylamin angelagert:



Die Addition der Schwefligsäure ist also durchaus ähnlich verlaufen wie die Anlagerung der Schwefelsäure (vergl. unter 3).

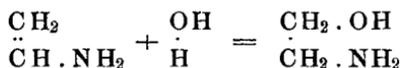
5. Vinylamin und Salpetersäure.

Beim Eindampfen einer mit Salpetersäure übersättigten Vinylaminlösung verbleibt ein farbloser Syrup, welcher beim Verweilen im Exsiccator allmählich zu einer faserigen Krystallmasse erstarrt. Diese wird mit wenig Alkohol verrührt, abgesogen, mit etwas Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die derartig erhaltenen, farblosen, flachen Krystalle sind hygroskopisch, schmelzen bei 52—55° und bestehen aus

β -Oxäthylaminnitrat, OH · CH₂ · CH₂ · NH₂, HNO₃.

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₂ H ₈ N ₂ O ₄	I.	II.
C	19.36	19.38	— pCt.
H	6.45	6.71	— »
N	22.58	—	22.46 »

Somit hat das Vinylamin unter dem Einfluss der Salpetersäure die Elemente des Wassers in folgender Weise fixirt:



Das Salz schäumt beim Ueberhitzen heftig auf und verpufft schliesslich unter schwacher Feuererscheinung. Eine concentrirte wässrige Lösung des Salzes scheidet auf Zusatz einer Lösung von Natriumpikrat (nicht von Pikrinsäure) das früher ¹⁾ beschriebene Oxäthylaminpikrat vom Schmelzpunkt 159.5° ab. Das nämliche Nitrat ist, wie bereits oben (unter 2) angegeben, aus Bromäthylamin und Silbernitrat darstellbar.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 570.

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	Gefunden	
	für $C_{19}H_{14}O_4N_2$	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.