

sich, als mit der Pyrotritorsäure halten wir nach diesem Vergleiche für erwiesen.

Die abweichenden Angaben von Polonowsky sind hiernach zu berichtigen.

Strassburg und Zürich, im November 1888.

### 585. C. Paal: Ueber Derivate des Allylamins.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.)

[Eingegangen am 14. November.]

Zu den bis in die neueste Zeit wenig bekannten und untersuchten Körpern gehören die halogensubstituirten Amine der Fettreihe. Erst durch die kürzlich von Gabriel<sup>1)</sup> veröffentlichten schönen synthetischen Versuche ist auch diese Körperklasse näher erforscht und zugänglicher geworden.

Seit längerer Zeit mit dem Studium bromsubstituierter Amine in der Allyl- und Propylreihe beschäftigt, theile ich in Folgendem einige Resultate der noch unvollendeten Arbeit mit, um mir das Arbeitsgebiet zu reserviren.

Ich ging von dem von Henry<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Brom auf salzsaures Allylamin vor Jahren dargestellten Dibrompropylaminchlorhydrat  $C_3H_5Br_2NH_2 \cdot HCl$  aus. Durch Behandlung desselben mit alkoholischem Kali entsteht Bromallylamin. Die Reaction vollzieht sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung:  $C_3H_5Br_2 \cdot NH_2 \cdot HCl + 2 KHO = CH_2 : CBr \cdot CH_2NH_2 + KBr + KCl + 2 H_2O$ . Ich hoffte aus diesem Körper durch weitere Bromwasserstoffentziehung zu dem bis jetzt unbekanntem Propargylamin  $C_3H_3 \cdot NH_2$  zu gelangen, indessen schlugen alle dahinzielenden Versuche fehl.

Durch Addition eines Moleküls Brom geht das Bromallylamin in das Tribrompropylamin  $C_3H_4Br_3NH_2$  über, das mit Alkali behandelt eine neue bromhaltige Base liefert, deren Untersuchung aus Mangel an Material noch nicht ausgeführt werden konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 566, 1049, 2664, 2669.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 399.

Bromallylamin,  $C_3H_4Br \cdot NH_2$ .

Zur Darstellung desselben trägt man salzsaures Dibrompropylamin<sup>1)</sup> in überschüssiges, alkoholisches Kali ein. Unter starker Abscheidung von Bromkalium erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst. Die Reaction ist in wenig Minuten beendet. Die mit Wasser verdünnte alkalische Lösung wird im Wasserdampfstrom destillirt und die übergehende Base in vorgelegter verdünnter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure aufgefangen. Nach starkem Einengen der Lösung krystallisiren die betreffenden Salze aus. Auf Zusatz von festem Kaliumcarbonat zur mässig concentrirten wässerigen Lösung der Salze scheidet sich die freie Base als ammoniakalisch riechende Flüssigkeit auf der Oberfläche der wässerigen Lösung ab.

Die Ausbeute beträgt nur ungefähr ein Drittel der theoretischen Menge, weil ein beträchtlicher Theil des Dibrompropylamins durch das Alkali in mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Oxybasen verwandelt wird.

Das Bromallylamin ist ein höchst unbeständiger Körper, der nur zum Theil unzersetzt gegen  $125^{\circ}$  als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit destillirt und in jedem Verhältniss mit den verschiedensten Lösungsmitteln mischbar ist. Versucht man die Base mit Kaliumcarbonat zu trocknen, so bemerkt man alsbald die Bildung von Bromkalium. Bei längerem Stehen verwandelt sich die Base theilweise in ein krystallisirendes Salz. Dasselbe bleibt auch als Rückstand bei der Destillation der Brombase und ist wahrscheinlich durch Einwirkung je eines Moleküls der freien Base auf ein zweites entstanden:  $2 C_3H_4Br \cdot NH_2 = C_3H_4Br \cdot NH - C_3H_4 \cdot NH_2 \cdot HBr$ . Dieses Salz wurde bis jetzt nicht weiter untersucht.

Wie schon erwähnt, ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das Bromallylamin durch Abspaltung von Bromwasserstoff in das Propargylamin, oder ein Isomeres desselben, überzuführen. Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali scheint es sich zum grösseren Theil in eine Oxybase zu verwandeln, während flüchtige Basen nicht isolirt werden konnten. Erhitzt man dagegen auf noch höhere Temperatur (im Einschlussrohr mit alkoholischem Kali auf  $120 - 130^{\circ}$ ), so tritt totale Zersetzung ein.

Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung des Bromallylamins einen amorphen, weissen Niederschlag, Quecksilberchlorid eine volu-

<sup>1)</sup> Das freie Dibrompropylamin ist, wie schon Henry beobachtet (l. c.), eine sehr zersetzliche Substanz. Schüttelt man die aus dem Salz durch Alkali frei gemachte Base mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung rasch mit Kaliumcarbonat, giesst von letzterem ab und trägt Natriumhydrat ein, so verwandelt sich das Dibrompropylamin wieder in Allylamin.

minöse, krystallinische Fällung. Infolge der Unbeständigkeit der neuen Base gaben die Analysen nur ungenaue Resultate.

Die Salze und Doppelsalze des Bromallylamins sind meist gut krystallisirende Körper. Es ist aber vielfaches Umkrystallisiren, besonders bei den Halogenwasserstoffsalzen nöthig, um sie in analysenreinem Zustande zu erhalten. Die Ursache liegt darin, dass in sauren Lösungen leicht partielle Addition (von Salzsäure, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff) stattfindet unter Uebergang aus der Allyl- in die Propylreihe.

Bromallylaminchlorhydrat,  $C_3H_4BrNH_2 \cdot HCl$ , krystallisirt in grossen Nadeln oder Prismen, die sich leicht in Wasser oder heissem Alkohol lösen und bei  $177-180^{\circ}$  schmelzen.

Das Platindoppelsalz,  $(C_3H_4Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$  fällt auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung zur ebenfalls concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes als gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich leicht in heissem Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol löst. Aus der wässerigen Lösung krystallisiren glänzende, gelbe Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}Br_2N_2PtCl_6$
Pt	28.92	28.59 pCt.

Das Golddoppelsalz,  $C_3H_4BrNH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , scheidet sich aus der wässerigen Lösung in kleinen gelben Nadeln aus. Aus Alkoholäther krystallirt es in eisblumenartigen Gebilden. In wässriger Lösung zersetzt es sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von glänzenden Flittern metallischen Goldes.

Das Bromallylaminbromhydrat,  $C_3H_4BrNH_2 \cdot HBr$ , ist in Wasser und Alkohol etwas weniger leicht löslich wie das salzsaure Salz. Aus Alkohol krystallisirt es in grossen, farblosen, vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkt  $223-224^{\circ}$ .

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7Br_2N$
Br	73.87	73.73 pCt.

Das saure Oxalat,  $C_3H_4Br \cdot NH_2 \cdot C_2H_2O_4$ , erhielt ich durch Eingiessen von Bromallylamin in überschüssige, alkoholische Oxalsäurelösung. Die Flüssigkeit gesteht zu einem Krystallbrei.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Salz gereinigt.

Weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $136-138^{\circ}$ , leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8BrNO_4$
Br	35.83	35.39 pCt.

Tribrompropylamin,  $C_3H_4Br_3NH_2$ .

Das Chlorhydrat der Base wurde dargestellt durch Eintragen der berechneten Menge Brom (1 Molekül) in eine concentrirte, wässrige Lösung von Bromallylaminchlorhydrat, wobei gut gekühlt werden muss. Die auf dem Wasserbade eingeeengte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Das Salz wurde, nachdem es von anhängender Mutterlauge befreit worden, in Alkohol gelöst, wobei eine geringe Menge eines nicht weiter untersuchten, schwer löslichen Salzes zurückbleibt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde die Substanz in reinem Zustande in Form schöner, weisser Nadeln erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7Br_3NCl$
$Br_3 + Cl$	82.36	82.85 pCt.

Setzt man zur wässrigen Lösung des Salzes Kaliumcarbonat, so fällt das Tribrompropylamin als äusserst unbeständiges, gelbliches, schweres Oel von stechendem Geruch aus.

Das Golddoppelsalz,  $C_3H_4Br_3 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , krystallisirt aus Wasser, in dem es mässig löslich ist, in glänzenden, goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt  $170^0$ .

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7Br_3NCl_4Au$
Au	31.28	30.97 pCt.

Das Platindoppelsalz,  $(C_3H_4Br_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , schießt aus der heissen, concentrirten, wässrigen Lösung in grossen, orangegefärbten, langgestreckten Blättern an, die sich bei  $245^0$  unter Zersetzung schwärzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4Br_6N_2PtCl_6$
Pt	20.00	19.54 pCt.

Im Anschlusse hieran wurden auch die Bromadditionsproducte des Isobutylallylamins<sup>1)</sup> und des Isoamylallylamins<sup>2)</sup> in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die durch Bromwasserstoffabspaltung aus den gebromten Basen entstehenden Butyl- und Amylbromallylamine, die nur in geringer Menge erhalten wurden, konnten als solche nicht in genügend reinem Zustande isolirt werden. Es wurde daher versucht, letztere in die Bromhydrate überzuführen. Hierbei tritt jedoch eine Veränderung ein. Es wird Bromwasserstoff addirt, und es entstehen die bromwasserstoffsauren Salze eines mit dem ursprünglichen isomeren Isobutyl- resp. Isoamyltribrompropylamins.

<sup>1)</sup> Das Isobutylallylamin,  $C_4H_9NHC_3H_5$ , dargestellt durch Einwirkung von Isobutylbromid auf Allylamin, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von allylaminähnlichem Geruch, die bei  $120-125^0$  siedet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 523.

Isobutyldibrompropylaminbromhydrat,  
 $C_4H_9 \cdot NH \cdot C_3H_5Br_2 \cdot HBr$ .

Isobutylallylamin wurde in überschüssigem Eisessig gelöst und dazu unter guter Kühlung die berechnete Menge Brom gegeben. Nachdem alles Brom eingetragen, wurde überschüssige concentrirte Bromwasserstoffsäure zugesetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des bromwasserstoffsäuren Salzes der neuen Base. Das Salz wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, aus der sich nach einigem Stehen noch beträchtliche Mengen des Salzes absetzen.

Die Ausbeute ist befriedigend. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser, aus dem es sich in feinen, weissen, verfilzten Nadeln abscheidet.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{16}Br_3N$
Br	67.47	67.79 pCt.

Das freie Butyldibrompropylamin stellt ein schweres, fast farbloses Oel von schwach basischem Geruch dar, der nur entfernt an den des Allylamins erinnert. Die Base ist nicht destillirbar und zerfällt sich auch in der Kälte nach kurzem Stehen.

Das Golddoppelsalz fällt als gelbes, rasch krystallinisch werdendes Oel auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Bromhydrates.

Zur Darstellung des

Butylbromallylamins,  $C_4H_9NH \cdot C_3H_4Br$

wurde entweder die freie Dibrombase mit verdünntem Alkohol längere Zeit rückfliessend gekocht, die Flüssigkeit alkalisch gemacht und dann im Wasserdampfstrom destillirt, oder das Butyldibrompropylaminbromhydrat in der Kälte mit überschüssigem, alkoholischem Kali stehen gelassen, hierauf mit Wasser wenig verdünnt und so viel festes Kaliumcarbonat zugesetzt, bis sich der Alkohol, in dem die Base enthalten ist, als Schicht über der wässrigen Lösung ausscheidet.

Die alkoholische Lösung wurde nach dem Trocknen (mit Kaliumcarbonat) in überschüssige, alkoholische Oxalsäurelösung eingetragen und das ausfallende Oxalat durch Alkali zerlegt. Das nach der einen oder anderen Art dargestellte Butylbromallylamin stellt ein gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlich campherartigem Geruch vor, das sich nicht in reinem Zustande isoliren liess, weil es bei der Destillation theilweise Zersetzung erleidet.

Das schon erwähnte saure Butylbromallylaminoxalat ist in reinem Zustande durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem

Alkohol in Gestalt weisser, bei 230—231° schmelzender Nadeln erhalten worden, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{14}BrN \cdot C_2H_2O_4$
Br	28.20	28.36 pCt.

Isomeres Isobutyldibrompropylaminbromhydrat,  
 $C_4H_9NH \cdot C_3H_5Br_2 \cdot HBr$ .

Behufs Darstellung desselben wird Butylbromallylamin in überschüssige, verdünnte Bromwasserstoffsäure eingetragen und die Lösung auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in grossen, sternförmig gruppirten Nadeln aus, die sich in Wasser und heissem Alkohol leicht lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{16}Br_3N$
Br	67.67	67.79 pCt.

Das Golddoppelsalz scheidet sich in prachtvollen, blutrothen, flachen Nadeln auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Bromhydrates ab und unterscheidet sich durch diese Eigenschaften deutlich von dem schon erwähnten gelben, ölig ausfallenden Goldsalz der isomeren Base.

Isomyldibrompropylaminbromhydrat,  
 $C_5H_{11}NH \cdot C_3H_5Br_2 \cdot HBr$ ,

entsteht wie das Salz der Butylbase durch Eintragen von Brom in die Eisessiglösung des Amylallylamins und nachfolgenden Zusatz concentrirter Bromwasserstoffsäure in guter Ausbeute. Das Salz ist schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heissem und krystallisirt aus letzterem in weissen, concentrisch gruppirten Blättchen vom Schmelzpunkt 230—231°.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{18}Br_3N$
Br	65.49	65.22 pCt.

Das freie Amyldibrompropylamin gleicht durchaus der entsprechenden Butylbase, es ist weder destillirbar noch mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

Das Platindoppelsalz fällt als rothgelbes Oel, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Durch Behandeln des Bromhydrats mit alkoholischem Kali oder durch Kochen der freien Dibrombase mit verdünntem Alkohol wurde das Amylbromallylamin,  $C_5H_{11}NHC_3H_4Br$ , als in Wasser unlösliches, gegen 150° unter partieller Zersetzung siedendes Oel erhalten.

Das isomere

Amyldibrompropylaminbromhydrat,  $C_5H_{11}NHC_3H_5Br_2 \cdot HBr$ , wurde auf die bei der Butylbase angegebene Art in weissen, bei 150°

schmelzenden Nadeln erhalten, die sich in Wasser und Alkohol in der Kälte ziemlich leicht lösen.

	Gefunden	Bor. für $C_8H_{18}Br_3N$
Br	65.57	65.22 pCt.

Die vorstehend erwähnten Versuche wurden zum Theil in Gemeinschaft mit den HH. Dr. L. Lederer und Dr. A. Fraenkel ausgeführt.

### 586. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber eine neue technische Darstellungsart und theilweise Synthese des Cocaïns.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann in der Sitzung vom 29. October.)

Die Extraction der Cocablätter liefert bekanntlich nicht unmittelbar reines Cocaïn; dasselbe ist vielmehr von einer Anzahl amorpher Nebenalkaloïde begleitet, von welchen es erst getrennt werden muss, wenn man roines, gut krystallisirtes Cocaïn gewinnen will.

In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung<sup>1)</sup> hat der Eine von uns die Natur eines dieser Nebenproducte aufgeklärt und es als Isatropylcocaïn<sup>2)</sup> bezeichnet, weil es den Bau des Cocaïns nur mit dem Unterschiede zeigt, dass in ihm die Benzoësäure des Cocaïns durch eine eigenthümliche Isotropasäure ( $\gamma$  und  $\delta$ ) ersetzt ist. Zugleich war die Vermuthung ausgesprochen worden, dass auch andere Begleiter des Cocaïns, ähnliche »Cocaïne« d. h. Ecgoninabkömmlinge sein dürften.

In einer der erwähnten Abhandlung während des Drucks beigefügten Nachschrift, konnten wir bereits mittheilen, dass es uns ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2343.

<sup>2)</sup> Aus Versehen habe ich es in der citirten Abhandlung unterlassen, die Analysen der dort kurz erwähnten Gold- und Platindoppelsalze des Isatropylcocaïns aufzuführen und trage dieselben daher hier nach.

Salzsaures Isatropylcocaïngoldchlorid, bei 125° getrocknet:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	29.42	29.41	29.28	29.41 pCt.

Salzsaures Isatropylcocaïnplatinchlorid, bei 110° getrocknet:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	18.37	18.01	18.20 pCt.

C. Liebermann.