

haftes Recht zu sagen¹⁾: »Traube hat sich der, wie ich glaube, zuerst von mir ausgesprochenen Ansicht, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction des indifferenten Sauerstoffs entstehe, angeschlossen.« Eine Priorität kann Hr. Traube nur für seine obige Formel in Anspruch nehmen, die ihm wohl Niemand bestreiten mag.

Strassburg, den 3. August 1889.

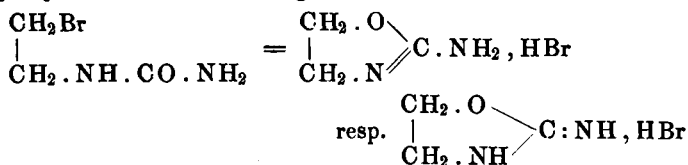
415. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Bromäthylamins.

[Vierte Mittheilung.]

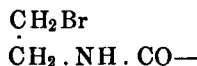
(Eingegangen am 13. August.)

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXXI.]

Durch eine Reihe von Untersuchungen²⁾ ist nachgewiesen worden, dass bromalkylierte Harnstoffe in bromwasserstoffsaurer Salze von Alkylpseudoharnstoffen übergehen, z. B.:



Es handelte sich nunmehr darum, zu prüfen, ob auch andere Abkömmlinge bromirte Amine, welche den Complex



enthalten, sich unter Ringbildung umlagern würden; so könnten z. B.

Säurederivate der bromirten Amine, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COX} \end{array}$, in μ -substituirte Oxazoline, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} = \text{CX} \end{array} + \text{HBr}$, übergehen.

Aus der vorliegenden Abhandlung, welche sich mit Versuchen zur Bereitung des acetylierten und des benzoylierten β -Bromäthylamins beschäftigt, geht nun hervor, dass 1) die Neigung zu einer derartigen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1924.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXII, 1139, sowie die demnächst erscheinenden Abhandlungen von Gabriel und von Hirsch.

Umlagerung bei dem Bromäthylbenzamid nicht hervortritt, und dass 2) bei den Versuchen, Bromäthylacetamid zu bereiten, nur sehr geringe Mengen der erwarteten Oxazolinbase entstehen.

I. *Bromäthylamin und Essigsäureanhydrid.*

5 g Bromäthylaminbromhydrat und 1 g trockenes, gepulvertes Natriumacetat werden mit ca. 15 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und etwa 5 Minuten lang gekocht; dann dampft man die von abgeschiedenem Bromnatrium erfüllte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, wobei ein Syrup (S) verbleibt. Letzterer wird noch lauwarm mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Natriumpikratlösung verrührt, wobei er sich meist vorübergehend löst: bald darnach scheiden sich besonders beim Reiben mit einem Glasstab gelbe Krystallblätter ab, deren Menge nur etwa 0.25 g beträgt. Diese Krystalle beginnen gegen 145° zu sintern, schmelzen bei $147-149^{\circ}$ ¹⁾ und ergaben bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_{10}N_4O_8$	I.	II.	
C	38.22	38.32	—	pCt.
H	3.19	3.41	—	»
N	17.83	—	18.29	»

Die berechneten Werthe beziehen sich auf das

Pikrat des μ -Methyloxazolins, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3, \text{C}_6 \text{H}_3 \text{N}_3 \text{O}_7 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{array}$

Andere Salze der Base konnten in Anbetracht der geringen verfügbaren Menge nicht bereitet werden. Die freie Base besitzt einen eigenthümlichen, süßlichen, etwas an Chinolin erinnernden Geruch, den man wahrnehmen kann, wenn man das Pikrat oder den oben erwähnten Syrup (S) mit Alkalilauge übergiesst; aus dem Syrup scheidet sie sich durch starke Kalilauge als Oel ab, welches indess zweifellos schon Zersetzungsproducte enthält; denn dass die Base sehr leicht verändert wird, lehrt folgende Beobachtung.

Löst man das genannte Pikrat in siedendem Wasser, so scheidet es sich beim Erkalten der Lösung nicht mehr unverändert aus, vielmehr schießen erbe, lange Nadeln an, welche bei $167-169^{\circ}$ schmelzen; ihre Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_{12}N_4O_9$	I.	II.	III.
C	36.14	36.82	36.42	— pCt.
H	3.61	3.92	3.97	— »
N	16.87	—	—	17.09 » ,

¹⁾ Es wurde wiederholt beobachtet, dass die Substanz nach eintägigem Aufbewahren über Schwefelsäure und ebenso durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ihren Schmelzpunkt auf $157-159^{\circ}$ erhöhte.

zeigt also, dass das neue Salz durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus dem alten entstanden ist, mithin das

Pikrat des Oxäthylacetamids, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \end{matrix}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{H}_3\text{O}_7$,

darstellt. Wie zu erwarten ist, entwickelt dieses Salz beim Uebergiessen mit kaustischen Alkalien nicht mehr den süsslichen Geruch des Methyloxazolins.

Die beiden Pikrate lassen sich auch in der Weise bereiten, dass man eine benzolische Lösung von freiem Bromäthylamin¹⁾ mit Essigsäureanhydrid versetzt, wobei sie sich stark erwärmt; die Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade zu einem Syrup eingedampft und nach dem Erkalten mit Natriumpikratlösung vermischt; dabei fällt das Methyloxazolinpikrat sehr bald aus, und die davon abfiltrirte Mutterlauge scheidet beim Stehen über Nacht das pikrinsaure Oxäthylacetamid vom Schmelzpunkt 167—169° in derben, wohlausgebildeten Säulen ab.

II. Bromäthylamin und Benzoylchlorid.

Man übergiesst 6 g Bromäthylaminbromhydrat in einem Kolben mit 150 ccm $\frac{1}{5}$ normaler, kalter Natronlauge, fügt dann zur Lösung 6 g Benzoylchlorid, schüttelt das Ganze nach dem Verschliessen des Kolbens tüchtig durch und fügt darnach noch 150 ccm derselben Natronlauge hinzu, worauf einige Minuten lang durchgeschüttelt wird. Es bildet sich unter diesen Umständen ein weisses, krystallinisches Pulver (4.5 g), welches man abfiltrirt und durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge von etwa anhaftender Benzoësäure befreit. Durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Essigester gereinigt schmilzt der Körper bei 105—106°; er besteht aus

β -Bromäthylbenzamid, $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$,

wie ein Blick auf die folgenden Zahlen lehrt:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NBrO}$	I.	II.	
C	47.37	47.83	—	
H	4.39	4.69	—	›
N	6.14	—	6.38	›

Wird der Körper mit Wasser erhitzt, so schmilzt er zunächst, geht dann in Lösung, krystallisirt aber selbst nach starkem Einengen der letzteren nicht mehr aus. Nach völligem Abdampfen der Lösung verbleibt ein Syrup, welcher krystallinisch erstarrt und durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem, absolutem Alkohol glasglänzende

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1139.

Tafeln vom Schmelzpunkt 142—143° ergibt. Diese Krystalle sind das

Bromhydrat des Oxäthylbenzamid^s, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NHCO C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, HBr.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Br}$	I.	II.
C	43.90	44.37	— pCt.
H	4.88	5.12	— „
Br	32.53	—	32.08 „

Dies Salz ist also durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus dem Bromäthylbenzamid, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NOBr}$, hervorgegangen. Aus dem Bromhydrat scheidet 33procentige Kalilauge ein Oel, offenbar das freie Oxäthylbenzamid ab, welches nicht mit Aether oder Benzol, dagegen mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann; bei dem Versuch, den Chloroformauszug zu destilliren, zerfiel das Oel unter Bräunung und Schäumen.

Das Chloroplatinat des Oxäthylbenzamid^s, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, tritt in ziemlich schwerlöslichen, flachen, gelben Nadeln auf, welche nach dem Trocknen bei 100° enthielten:

Platin: 26.25 pCt.; ber. für $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2\text{PtCl}_6$: 26.25 pCt.

Das Pikrat des Oxäthylbenzamid^s fällt als krystallinischer, aus heissem Wasser krystallisirbarer Niederschlag aus, welcher bei etwa 180° zu sintern beginnt und bei 195° schmilzt.

416. S. Gabriel: Zur Kenntniss der Aethylenbasen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXII.]

(Eingegangen am 15. August.)

Dass man das Brom im Bromäthylphtalimid $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ leicht gegen die Gruppen OH und SH auszutauschen vermag, habe ich vor Kurzem¹⁾ mitgetheilt.

Auch durch einen Aminrest lässt sich das Halogen mit Leichtigkeit ersetzen, wenn man die genannte Bromverbindung mit einem Amin erwärmt: es entsteht in diesem Falle eine Phtalylverbindung, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NHX}$, aus welcher durch Behandlung mit einer Mineralsäure ein substituirtes Aethylendiamin $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NHX}$ gewonnen werden kann. Die Versuche sind zunächst mit Anilin und zwar in folgender Weise ausgeführt worden.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXI, 571; XXII, 1137.