

550. C. Paal und C. Hermann: Ueber Derivate des Allylamins und über das Propargylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. November.)

Im vergangenen Jahre berichtete der Eine¹⁾ von uns über einige vom Henry'schen Dibrompropylamin²⁾ sich ableitende, gebromte Amine der Propyl- und Allylreihe. In dieser Mittheilung wurde gezeigt, dass das Dibrompropylamin durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Bromallylamin übergehe, welches, als ungesättigte Verbindung, im Stande ist, zwei Atome Brom zu addiren unter Bildung von Tribrompropylamin, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Wir hofften nun aus diesem Körper durch weitere Behandlung mit alkoholischem Kali ein Dibromallylamin, $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_2$, zu erhalten. In der That entsteht hierbei eine Verbindung von obiger Zusammensetzung, die aber kein primäres, sondern ein secundäres Amin darstellt, was daraus hervorgeht, dass der Körper die Isonitritreaction nicht zeigt, dagegen mit salpetriger Säure ein Nitrosamin liefert. Er ist ferner nicht mehr im Stande, Brom zu addiren, besitzt also das Verhalten einer gesättigten Verbindung, was darauf schliessen lässt, dass bei der Umsetzung des Tribrompropylamins mit dem Alkali eine Ringbildung stattgefunden hat. Ob diese aber sich innerhalb je eines Moleküls vollzogen hat, oder ob daran je zwei theilhaftig sind, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Wir halten letzteren Fall für wahrscheinlicher und denken dabei an die Entstehung eines gebromten Dimethylpiperazins.

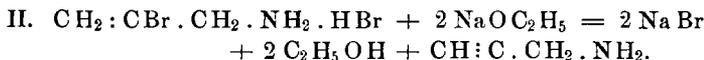
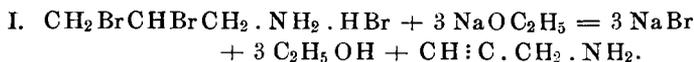
In der ersten Mittheilung wurde auch erwähnt, dass es nicht geglückt war, durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromallylamin, $\text{CH}_2\text{:CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, zum Propargylamin, $\text{CH:C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, zu gelangen. Da bis jetzt Amine der Acetylenreihe mit dreifacher Kohlenstoffbindung unbekannt sind und zu erwarten stand, dass diese Basen sich durch grosse Reactionsfähigkeit auszeichnen würden, so haben wir die Versuche fortgesetzt und ist es uns nunmehr gelungen, sowohl vom Bromallylamin als auch vom Dibrompropylamin ausgehend, das Propargylamin in Form seiner Salze darzustellen. Die freie Base konnten wir bis jetzt nicht isoliren, wir bekamen sie nur in alkoholischer und wässriger Lösung.

Es stellte sich heraus, dass die Darstellung der neuen Base aus den gebromten Aminen nur dann gelingt, wenn die Anwesenheit von Wasser vollkommen ausgeschlossen ist. Es wurde daher als Brom-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3190.

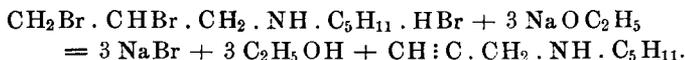
²⁾ Diese Berichte VIII, 399.

wasserstoff entziehendes Agens Natriumalkoholat gewählt. Durch Einwirkung desselben in absolut alkoholischer Lösung auf die bromwasserstoffsäuren Salze des Dibrompropylamins und des Bromallylamins entsteht ziemlich glatt die gesuchte Base:

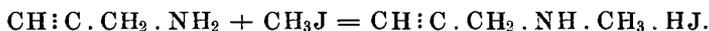


Das Propargylamin, das äusserst flüchtig ist, wurde mit dem Alkohol abdestillirt und in Gestalt seiner Salze isolirt.

Analog dem Dibrompropylamin entstehen durch Behandlung der Monoalkyldibrompropylamine, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{NH} \cdot \text{R}$, mit Natriumalkoholat secundäre Alkylpropargylamine. Wir wählten hierzu das von dem Einen von uns kürzlich dargestellte *i*-Amyldibrompropylamin (loc. cit.):



Aus dem Propargylamin selbst liessen sich secundäre Amine darstellen, indem man zu seiner alkoholischen Lösung die betreffenden Alkylhalogene giebt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und des überschüssigen Halogenalkyls hinterbleiben die Salze der secundären Basen:



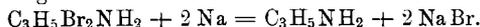
Diese Basen konnten auch in freiem Zustande als wasserlösliche, sehr flüchtige Flüssigkeiten erhalten werden.

Das Propargylamin und seine Homologen sind unbeständige Körper. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren werden sie vollständig zersetzt. Mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung geben sie Silberverbindungen, welche gleich anderen Metallverbindungen der Acetylenreihe beim Erwärmen verpuffen.

Dibrompropylaminbromhydrat, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ ¹⁾).

Das salzsaure Salz des Propylamins ist schon vor längerer Zeit von Henry (loc. cit.) erhalten worden. Zur Darstellung des Bromhydrats wurden 30 g Allylamin in 150 g Wasser gelöst und unter

¹⁾ In der ersten Mittheilung (loc. cit.) Fussnote S. 3191 erwähnte ich der Rückbildung des Dibrompropylamins in Allylamin durch metallisches Natrium nach der Gleichung:



In Folge eines Druckfehlers ist diese Notiz unverständlich geworden. In der zweiten Zeile v. u. ist anstatt Natriumhydrat — »Natriumdraht« zu setzen.

Abkühlen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Hierauf trägt man die berechnete Menge Brom = 84 g (1 Molekül) in kleinen Portionen ein, wobei mit Eiswasser gekühlt wird. Das Brom wird unter starker Erwärmung rasch absorbiert. Schon während des Eintragens von Brom beginnt die Abscheidung des krystallisirten Salzes. Nach beendigter Reaction filtrirt man davon ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge werden noch beträchtliche Mengen des Salzes gewonnen. Die Ausbeute ist quantitativ. Die neue Verbindung besitzt ein aussergewöhnliches Krystallisationsvermögen. Aus der heissen, wässrigen Lösung scheidet sie sich bei langsamer Abkühlung in prachtvollen, wasserhellen, gut ausgebildeten Krystallen von rhomboëderartiger Gestalt ab, die je nach der Menge des angewandten Salzes in beliebiger Grösse erhalten werden können. Der Körper ist wenig löslich in heissem Alkohol und kaltem Wasser, sehr leicht dagegen in heissem Wasser und schmilzt bei 164° .

Das Salz ist auffallend beständig gegen mässig concentrirte Schwefelsäure. Als es damit ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht wurde, krystallirte beim Erkalten das unveränderte Bromhydrat wieder aus.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7Br_2N \cdot HBr$
Br	81.04	80.54 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_3H_5Br_2NH_2 \cdot HBr)_2 \cdot PtCl_4$,

krystallisirt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten, wässrigen Lösung des Bromhydrats in orangerothern Blättchen aus, die sich beim Erhitzen auf 200° schwärzen ohne zu schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{16}N_2Br_4 \cdot PtCl_4$
Pt	20.88	20.90 pCt.

Golddoppelsalz, $C_3H_5Br_2NH_2 \cdot HBr \cdot AuCl_3$,

scheidet sich aus der mit Goldchlorid versetzten, concentrirten, wässrigen Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes in dunkelrothen, zu Büscheln gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 124° ab, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen.

Bromallylamin, $C_3H_4BrNH_2$.

Ueber diese Base war schon in der ersten Mittheilung (loc. cit.) berichtet worden. Die Darstellung ihrer Salze wurde im Laufe der Untersuchung dahin abgeändert, dass wir die mit Wasserdämpfen übergetriebene Base nicht mehr in vorgelegter überschüssiger Säure auffangen, sondern das wässrige Destillat mit der verdünnten Mineralsäure vorsichtig neutralisirten. Man vermeidet dadurch die Bildung von Additionsproducten.

Die Ausbeute an Bromallylamin ist nur dann eine einigermaassen befriedigende, wenn man kleine Mengen Dibrompropylamin auf einmal verarbeitet — (nicht mehr als 20 g). Der Schmelzpunkt des Bromhydrats ist in der ersten Mittheilung unrichtig angegeben worden, er liegt bei 175°.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_5BrN \cdot HBr$
Br	74.07	73.73 pCt.

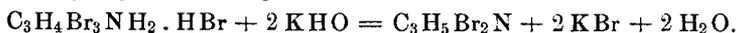
Tribrompropylaminbromhydrat, $C_3H_4Br_3NH_2 \cdot HBr$.

Das Chlorhydrat, das Gold- und Platindoppelsalz dieser Base wurden ebenfalls schon in der ersten Mittheilung kurz beschrieben. Zur Darstellung des Bromhydrats löst man bromwasserstoffsäures Bromallylamin in Wasser und giebt allmählich unter guter Kühlung die berechnete Menge Brom (1 Molekül) hinzu. Die Absorption des Broms verläuft weit weniger energisch wie beim Allylamin. Die Lösung wird hierauf auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt die neue Verbindung in grossen, farblosen Blättern, die Krystallwasser enthalten, an trockener Luft verwittern und bei 210° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Aus Alkohol-Aether erhält man es in feinen, weissen, wasserfreien Nadeln, die denselben Schmelzpunkt wie die wasserhaltigen Krystalle zeigen.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5Br_3N \cdot HBr + 1\frac{1}{2}H_2O$
Br	79.49	79.26 pCt.
H ₂ O	7.59	6.83 »
	Gefunden	Ber. für $C_3H_5Br_3N \cdot HBr$
Br	84.81	84.88 pCt.

Base $C_3H_5Br_2N$ oder $(C_3H_5Br_2N)_2$.

Dieselbe entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Tribrompropylaminbromhydrat:



Die Reaction verläuft unter Erwärmung und ist nach wenigen Minuten beendet. Die Base wird dann im Wasserdampfstrom abdestillirt und das Destillat mit verdünnter Bromwasserstoffsäure neutralisirt.

Aus der eingeeengten Lösung setzt sich das

Bromhydrat, $C_3H_5Br_2N \cdot HBr$,

in gut ausgebildeten, farblosen, harten Krystallen vom Schmelzpunkt 214° ab, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_5Br_2N \cdot HBr$
Br	81.48	81.08 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_3H_5Br_2N \cdot HBr)_2 \cdot PtCl_4$.

Es wurde erhalten durch Zugabe von Platinchlorid zur wässrig-alkoholischen Lösung des Bromhydrats. Nach einigem Stehen scheidet sich das Doppelsalz in goldglänzenden Schüppchen ab, die sich bei 230^0 schwärzen ohne zu schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}Br_6N_2 \cdot PtCl_4$
Pt	21.42	20.99 pCt.

Das Goldsalz, $C_3H_5Br_2N \cdot HBr \cdot AuCl_3$,

schied sich in kleinen, wohlausgebildeten, spitzen Krystallen von gelber Farbe ab, als eine alkoholische Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit Goldchlorid und hierauf mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde.

Die freie Base, aus der wässrigen Lösung ihres Salzes mit Soda gefällt, ist ein gelbliches, leicht zersetzliches Oel von charakteristischem Geruch. Mit salpetriger Säure liefert sie ein öliges Nitrosamin, das sich weder in Wasser noch in verdünnten Mineralsäuren löst. Die Entstehung eines Nitrosamins sowie der negative Ausfall der Carbylaminprobe lassen keinen Zweifel, dass die Base die Imidgruppe enthält.

Setzt man zur wässrigen Lösung des Bromhydrats Brom, so wird es nicht absorbiert. Beim Eindampfen konnte das Salz theilweise unverändert wiedergewonnen werden. Ein anderer Theil des Salzes war durch die oxydierende Wirkung des zugesetzten Broms vollständig zerstört worden.

Das Verhalten gegen Brom beweist, dass die Base keine ungesättigte Verbindung ist. Die Annahme einer ringförmigen Constitution der neuen Base erscheint daher gerechtfertigt. Leider verhinderten die unbefriedigenden Ausbeuten eine eingehendere Untersuchung dieses Körpers.

Propargylamin, $C_3H_3 \cdot NH_2$.

Wir haben diese Base zuerst durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Salze des Bromallylamins erhalten.

Die Umsetzung vollzieht sich ziemlich glatt. Da aber grössere Quantitäten Bromallylaminsalz schwer zu beschaffen sind, so versuchten wir aus den leicht zugänglichen Salzen des Dibrompropylamins die neue Base darzustellen, was auch gelang.

Wir verfahren dabei in folgender Art:

Metallisches Natrium im Ueberschuss (4 Moleküle statt der berechneten drei) wurden in der 10—12fachen Menge absolutem Alkohol, der sich in einem geräumigen Einschmelzrohr befand, aufgelöst.

(Arbeitet man mit grösseren Quantitäten, so empfiehlt sich die Anwendung einer Druckflasche.)

Nachdem alles Natrium aufgelöst ist, kühlt man gut ab und trägt die berechnete Menge des Dibrompropylaminsalzes ein. Es beginnt sogleich unter Erwärmung die Abscheidung von Bromnatrium. Das Rohr muss daher während des Zuschmelzens gekühlt werden. Hierauf erhitzt man es $\frac{5}{4}$ Stunden in einem geräumigen Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die über dem Bromnatrium stehende Flüssigkeit gelblich gefärbt.

Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt in einen mit absteigendem Kühler versehenen Kolben gebracht und auf dem Wasserbade der grösste Theil des Alkohols in vorgelegte, alkoholische Oxalsäurelösung, die im Ueberschuss vorhanden sein muss, überdestillirt. Sowie die ersten Tropfen Alkohol übergehen, beginnt die Abscheidung des sauren Oxalats der neuen Base in feinen, weissen Nadeln. Wenn sich dieselben nicht mehr vermehren, bricht man die Destillation ab.

Bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ist das Oxalat vollkommen rein und braucht nicht mehr umkrystallisirt zu werden. Hat man aber zu kurze Zeit erhitzt, so enthält das Salz Brom, von unzersetzttem Bromallylamin herrührend; erhitzt man zu lange, so ist das Salz mit Ammonoxalat gemengt, das sich beim Zerfall eines Theils der Base, infolge zu langer Einwirkung, gebildet hat. Von beiden Beimengungen ist das Oxalat durch Umkrystallisiren nur sehr schwer zu trennen.

Auch die Temperatur von 100° darf nicht überschritten werden. Als wir einmal ein Rohr kurze Zeit auf 120° erhitzten, fanden wir im Destillat nur mehr Ammoniak. Das Propargylamin war vollständig zerstört worden.

Alle Versuche, die Base aus ihren Salzen zu isoliren, schlugen bis jetzt fehl. Versetzt man eine concentrirte, wässrige Lösung eines Salzes der Base mit festem Aetzkali oder Kaliumcarbonat, so tritt ein basischer Geruch auf, der etwas dem des Allylamins ähnelt, aber schwächer ist. Eine Flüssigkeit konnte hierbei niemals abgeschieden werden. Da die Base möglicherweise bei Zimmertemperatur gasförmig sein konnte, so wurde folgender Versuch angestellt: Ein an einem Ende zugeschmolzenes weites Glasrohr wurde mit Quecksilber gefüllt und in einer Quecksilberwanne aufgerichtet. Dann liess man eine ganz concentrirte, wässrige Lösung von oxalsaurem Propargylamin im Rohr aufsteigen. Zuletzt wurde ein Stück Aetzkali eingeführt. Kaum war dasselbe im Quecksilber in die Höhe gestiegen, so begann auch die Zersetzung der Salzlösung, was sich durch die Abscheidung von Kaliumoxalat bemerkbar machte, aber auch nicht die Spur eines Gases trat auf. Die Base muss demnach eine Löslichkeit in Wasser

und conc. wässrigem Alkali besitzen, welche diejenige des Ammoniaks und Methylamins um vieles übertrifft.

Die Ausbeute an Propargylaminsalz beträgt wenig mehr als die Hälfte der theoretischen Menge. Im Destillationsrückstand liessen sich durch Fällung mit Quecksilberchlorid und Phosphorwolframsäure nicht unbeträchtliche Mengen einer amorphen, nicht flüchtigen Base nachweisen, die sehr wahrscheinlich aus dem Propargylamin durch einen complicirten Condensationsprocess entstanden ist.

Das saure Oxalat, $C_3H_3 \cdot NH_2 \cdot C_2H_2O_4$, fällt, wie schon erwähnt in feinen, weissen Nadeln aus, wenn man die in Alkohol gelöste Base mit alkoholischer Oxalsäurelösung zusammenbringt.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in grossen, farblosen, in einander verwachsenen Tafeln, die sich in Alkohol selbst beim Kochen nur äusserst schwierig lösen. Schmelzpunkt 143° .

	Gefunden		Ber. für $C_3H_3N \cdot C_2H_2O_4$
C	41.29	—	41.38 pCt.
H	4.37	—	4.82 »
N	10.10	—	9.66 »
$C_2H_2O_4$	61.53	62.78	62.07 »

Giebt man zu einer verdünnten, wässrigen Lösung des Oxalats einige Tropfen Goldchlorid, so färbt sich nach wenigen Sekunden die Flüssigkeit prächtig purpurroth. Wir haben uns durch einen Controlversuch überzeugt, dass diese Reduction des Goldchlorids nicht eintritt, wenn man letzteres zu einer wässrigen Oxalsäurelösung hinzufügt, auch nicht, wenn die Lösung durch Ammoniak alkalisch gemacht wird.

Propargylaminsilber

entsteht, wenn eine wässrige, ammoniakalische Lösung des Propargylaminoxalates mit einer, überschüssiges Ammoniak enthaltenden Silbernitratlösung versetzt wird. Der Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss ist nothwendig, um das Ausfallen von oxalsaurem Silber zu verhüten. Die Silberverbindung fällt als weisser, unlöslicher Niederschlag aus. Die in der Flüssigkeit suspendirte Fällung bleibt, dem Lichte ausgesetzt, einige Tage vollkommen weiss. Die getrocknete Substanz ist dagegen lichtempfindlicher, sie nimmt schon nach ungefähr eintägigem Stehen eine dunkle Färbung an. Beim Erhitzen verpufft der trockne Körper ziemlich stark. Aus diesem Grund misslang auch ein Versuch, den Silbergehalt durch Erhitzen im Tiegel quantitativ zu bestimmen. Zu einer Analyse auf nassem Wege reichte das vorhandene Material nicht mehr aus. Als eine kleine Menge des Körpers in einem Schmelzpunktbestimmungsröhrchen vorsichtig erhitzt wurde, schwärzte er sich bei 230° unter totaler Zersetzung ohne zu schmelzen.

Propargylaminpikrat, $C_3H_3NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Eine alkoholische Lösung von Propargylamin, wie sie bei der schon beschriebenen Darstellung der Base durch Destillation erhalten wird, wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung in geringem Ueberschusse versetzt, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt. Lässt man dieselbe bei Zimmertemperatur langsam verdunsten, so krystallisirt das Salz in grossen, schön roth gefärbten Blättern oder Tafeln vom Schmelzpunkt 189° aus, die durch Waschen mit Aether, in dem sie unlöslich sind, von überschüssiger Pikrinsäure befreit werden.

Propargylaminchlorhydrat, $C_3H_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Es wurde anfangs versucht, dieses Salz durch Neutralisation der alkoholischen Lösung der Base mit wässriger Salzsäure und Eindunsten der Flüssigkeit darzustellen. Dabei trat aber stets unter Abscheidung von Salmiak Zersetzung ein.

Wahrscheinlich wandelt sich die Base bei Gegenwart einer wässrigen Säure zuerst unter Addition von Wasser in das höchst unbeständige Acetonamin, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, um, von dem dann nur die Zerfallsproducte übrig bleiben. Schliesst man jedoch das Wasser vollständig aus, leitet in die alkoholische Lösung der Base getrocknete gasförmige Salzsäure ein und verdunstet das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, so krystallisirt das Chlorhydrat in weissen Blättern aus, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, ziemlich lichtempfindlich sind und sich nur kurze Zeit unverändert aufbewahren lassen.

	Gefunden	Ber. für C_3H_3NCl
HCl	40.22	39.89 pCt.

Propargylaminbromhydrat, $C_3H_3 \cdot NH_2 \cdot HBr$,

wurde wie das vorhergehende Salz dargestellt. Farblose, durchsichtige, dünne Blättchen, die bei 130° zu sintern beginnen und bei 171° schmelzen. Das Salz ist ebenfalls unbeständig und lichtempfindlich.

	Gefunden	Ber. für C_3H_3NBr
HBr	58.90	59.56 pCt.

Methylpropargylamin, $C_3H_3 \cdot NH \cdot CH_3$.

Das Jodhydrat dieser Base entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Propargylamin in alkoholischer Lösung. Verdunstet man das Lösungsmittel und das überschüssige Methyljodid bei Lichtabschluss im Vacuum, so krystallisirt das Salz in prachtvollen, mehrere Centimeter langen, farblosen, zu Bündeln vereinigten Nadeln oder Spiessen aus. Die Krystalle sind ausserordentlich hygroskopisch und zerfliessen an der Luft in wenigen Sekunden. Da sich jedoch die Verbindung

ohne Zersetzung bis gegen 100° erhitzen lässt, so konnte sie getrocknet und analysirt werden. Sie schmilzt bei 83° und färbt sich am Lichte rasch unter Jodabscheidung.

	Gefunden	Ber. für C_4H_8NJ
J	65.16	64.47 pCt.

Die freie Base scheidet sich auf Zusatz von Kaliumcarbonat zur concentrirten wässrigen Lösung des Salzes als gelblich gefärbte, äusserst flüchtige Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruche aus. Da die vorhandene Menge zu einer Siedepunktsbestimmung nicht ausreichte, wurde die Base direct in alkoholische Oxalsäurelösung destillirt. Das saure

Methylpropargylaminoxalat, $C_3H_3 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot C_2H_2O_4$, fällt in feinen, weissen, in Alkohol schwerlöslichen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielten wir es in warzenförmig gruppirt, kurzen Nadelchen vom Schmelzpunkt 141° .

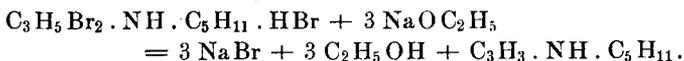
	Gefunden	Ber. für $C_4H_7N \cdot C_2H_2O_4$
$C_2H_2O_4$	56.87	56.60 pCt.

Durch Zusammenbringen von alkoholischer Propargylaminlösung mit Aethyljodid und Propylbromid wurden das Jodhydrat des Aethylpropargylamins und das bromwasserstoffsäure Propylpropargylamin erhalten. Ersteres stellt lange, weisse, lichtempfindliche Nadeln vor, letzteres krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 180° .

Beide Salze wurden vorläufig nicht weiter untersucht.

Isoamylpropargylamin, $C_3H_3 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$.

Die Einwirkung des Natriumalkoholats auf das von dem Einem von uns vor einiger Zeit dargestellte *i*-Amyldibrompropylamin (loc. cit.) verläuft genau wie bei Dibrompropylamin.



Das Bromhydrat wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natrium gelöst, in Alkohol zusammengebracht und im zugezogenen Rohr eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Flüssigkeit gelb gefärbt. Das Reactionsproduct wurde auf dem Wasserbade der Destillation unterworfen und das übergehende in alkoholischer Oxalsäure aufgefangen.

Es schied sich nur wenig Oxalat ab, da die neue Base über 100° siedet und der Hauptmenge nach im Destillationsrückstand bleibt.

Um die Base zu gewinnen wurde der Rückstand mit soviel Wasser versetzt, dass alles Bromnatrium in Lösung geht und hierauf Kalium-

carbonat eingetragen, bis der noch vorhandene Alkohol sich als Schicht über der wässrigen Lösung absetzt. Die alkoholische Schicht, welche die Base gelöst enthält, wurde abgehoben, mit Stangenkali getrocknet und destillirt. Bis 150° war fast alle Flüssigkeit übergegangen. Das Destillat wurde in alkoholischer Oxalsäure aufgefangen, in der sich reichliche Mengen des sauren

oxalsauren *i*-Amylpropargylamins

in kleinen, weissen Nadeln abschieden. Die von beiden Destillationen erhaltenen Oxalate zeigten den gleichen Schmelzpunkt 204° und gleiches Aussehen, so dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist. Der Schmelzpunkt des Salzes ändert sich auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser nicht. Das Oxalat krystallisirt daraus in weissen Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}N \cdot C_2H_2O_4 \cdot H_2O$
$C_2H_2O_4$	38.71	38.62 pCt.
H_2O	7.38	7.72 »

Das freie *i*-Amylpropargylamin scheidet sich auf Zusatz von kohlen-saurem Kali zur wässrigen Lösung des Oxalats als basisch riechende Flüssigkeit aus. Eine genauere Untersuchung derselben konnte bis jetzt wegen Materialmangel nicht ausgeführt werden.

i-Amylpropargylaminbromhydrat, $C_8H_{15} \cdot NH \cdot C_2H_2O_4 \cdot HBr$,

wurde wie das entsprechende Propargylaminsalz durch Einleiten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure in die alkoholische Lösung der Base und Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum dargestellt. Es krystallisirt in prächtigen, perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 186°.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}N \cdot HBr$
HBr	39.57	39.32 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.