

Wir sind voraussichtlich nicht in der Lage, diesen, unserem eigentlichen Arbeitsfelde etwas abliegenden Betrachtungen experimentell weitere Folge zu geben und werden es daher auch nicht als einen Eingriff in unsere Rechte ansehen, wenn andere Fachgenossen sich an der Lösung der vorstehend angedeuteten Aufgaben beteiligen wollen.

Erkner, im Januar 1890.

14. S. Gabriel und W. E. Lauer: Zur Kenntniss des Propylamins.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXIX.]

(Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.)

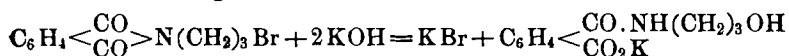
Im Anschluss an frühere Arbeiten über das Bromäthylphthalimid und Bromäthylamin¹⁾ haben Verfasser das Verhalten der entsprechenden Verbindungen aus der Propylreihe, d. i. des γ -Brompropylphthalimids und des γ -Brompropylamins, untersucht. Es ergab sich, dass auch in den Propylverbindungen das Halogen leicht ersetzbar ist und durch seine leichte Beweglichkeit eigenartige Umsetzungen veranlasst.

Die erhaltenen Resultate werden in aller Kürze mitgetheilt, da meist auf die entsprechenden Versuche in der Aethylreihe verwiesen werden kann. Nur die unter 13 mitgetheilten Versuche sind in der Aethylreihe noch nicht ausgeführt worden.

I. Umsetzungen des γ -Brompropylphthalimids, $C_6H_4O_2:N \cdot CH_2CH_2CH_2Br$.

1. Einwirkung des Kaliumhydrates²⁾.

5 g Brompropylphthalimid (1 Mol.) werden mit 45 ccm Normalkali (ca. 2.5 Mol.) gekocht und die entstandene Lösung, welche ein nach der Gleichung

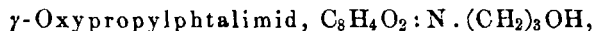


gebildetes organisches Kaliumsalz enthält, mit 27 ccm Normalsalzsäure (1.5 Mol.) versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Dem Rückstande, welcher aus Bromkalium, Chlorkalium und einem Syrup, d. i. Oxypropylphthalaminsäure, besteht, entzieht man mit kochendem, abso-

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXI, 566, 2664; XXII, 1137, 1139; Gabriel und Weiner, ebend. XXI, 2669.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXI, 571.

lutem Alkohol die Säure, filtrirt, verjagt den Alkohol und erhitzt den dabei verbliebenen Syrup 3—4 Stunden lang auf 135—145°, wodurch die Säure unter Wasserverlust in

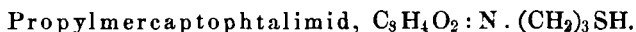


übergeht. Letzteres bildet ein beim Erkalten erstarrendes Oel und schießt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser (unter Zusatz von Thierkohle) in farblosen Nadeln an:

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	64.39	64.65 pCt.
H	5.37	5.71 »
N	6.83	6.96 »

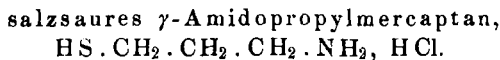
2. Einwirkung des Kaliumsulfhydrates¹⁾.

1 Mol. Kali wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff abgesättigt und dann mit 1 Mol. γ -Brompropylphtalimid in einer Druckflasche eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Den Flascheninhalt giesst man alsdann in Wasser, wobei sich das abgeschiedene Bromkalium wieder löst, während eine krystallinische Substanz ausfällt. Dieselbe krystallisirt aus siedendem Lignoïn in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 46—48°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und heissem Lignoïn und besteht aus



	Ber. für $C_{11}H_{11}NSO_2$	Gefunden
C	59.73	59.76 pCt.
H	4.97	5.14 »
N	6.34	6.58 »
S	14.48	14.28 »

Aus dieser Verbindung lässt sich die Phtalsäure in der üblichen Weise leicht abtrennen: man erhitzt zu dem Ende 10 g des Körpers mit 40 ccm rauchender Salzsäure 3—4 Stunden lang auf 180—200° und filtrirt den Rohrinhalt nach dem Erkalten ab, wobei Phtalsäure zurückbleibt. Das Filtrat ist nach dem Verjagen der freien Salzsäure zunächst ein Syrup, welcher aber nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum zu einem Krystallkuchen erstarrt; die Lösung desselben in einer möglichst kleinen Menge lauwarmen, absoluten Alkohols liefert nach mehrstündigem Verweilen über Schwefelsäure farblose Nadeln, welche nach dem Absaugen und Trocknen über Phosphorsäureanhydrid bei 69° schmelzen; sie sind



¹⁾ Vergl. diese Berichte XXII, 1137.

Ber. für $C_3H_{10}NSCl$	Gefunden
C 28.23	28.68 pCt.
H 7.85	8.01 »
N 10.98	10.83 »
S 25.09	24.80 »
Cl 27.84	27.33 »

3. Einwirkung des Rhodankaliums.

Eine Lösung von Rhodankalium in 12 Theilen ca. 98procentigem Alkohol wird mit der äquimolecularen Menge Brompropylphtalimid in einer Druckflasche eine Stunde lang auf 100° erhitzt; die noch heisse Flüssigkeit filtrirt man vom Bromkalium ab, worauf beim Erkalten Krystalle anschiessen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man farblose, bei $96-98^{\circ}$ schmelzende Nadeln von

γ -Rhodanpropylphtalimid, $C_3H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_3 \cdot SCN$.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_2S$	Gefunden
C 58.54	58.60 pCt.
H 4.07	4.19 »
N 11.38	11.42 »
S 13.01	12.96 »

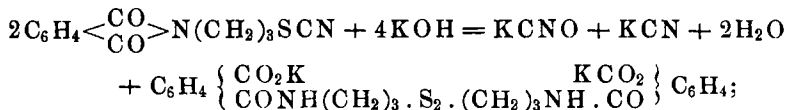
Wenn man die vorliegende Rhodanverbindung (5 g) mit 10 procentigem Kaliumhydrat kocht, bis sie in Lösung gegangen ist, dann die Flüssigkeit auf 100 ccm verdünnt und allmählich mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab und tritt der Geruch nach Blausäure auf. Die Krystalle werden abfiltrirt, in heissem Eisessig gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich allmählich farblose Blätter vom Schmp. 136° abscheiden, deren Analysen auf die Formel $C_{22}H_{24}N_2S_2O_6$ deuten:

Ber. für $C_{22}H_{24}N_2S_2O_6$	Gefunden	
C 55.46	55.81	55.54 pCt.
H 5.04	5.25	5.19 »
N 5.88	—	3.93 »
S 13.44	—	13.19 »

Die neue Verbindung löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien, ist also eine Säure; sie ist aber nicht lediglich durch Aufnahme von Wasser aus dem Rhodanpropylphtalimid, $C_{12}H_{10}N_2O_2S$, hervorgegangen, sondern die Einwirkung des Kaliumhydrates hat sich gleichzeitig auf die Rhodangruppe erstreckt, wie das Auftreten von Blausäure beweist. Vergegenwärtigt man sich nun, dass Rhodanäthyl durch Kaliumhydrat nach der Gleichung



d. h. in Cyansäure, Blausäure und Aethylsulfid zerfällt¹⁾, so wird man im vorliegenden Falle die Reaction zwischen Kali und Rhodanpropylphtalimid wie folgt formuliren:



es ist also das Kaliumsalz der Dipropyldisulfid- γ -diphtalamin-säure, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$, entstanden; die freie Säure liegt in den bei 136° schmelzenden Krystallen vor.

Diese Auffassung findet eine fernere Bestätigung in dem Verhalten der Substanz gegen Salzsäure.

Digerirt man nämlich das genannte Disulfid 2—3 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure bei 200° , so scheidet sich beim Erkalten des Rohrinhaltes reichlich Phtalsäure ab; das Filtrat von den Krystallen wurde auf dem Wasserbade völlig eingedampft, in wenig kaltem Wasser wieder gelöst, abfiltrirt, wieder eingedampft und der nun verbliebene Rückstand aus etwa 3 Theilen 96 procentigem, siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnenen weissen Nadeln sind sehr wasserlöslich, schmelzen (nach dem Trocknen bei 100°) zwischen 218 — 219° und sind, wie erwartet,

salzsaures Dipropylamido- γ -disulfid,
 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{S}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2] 2\text{HCl}$.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$	Gefunden
C 28.45	28.35 pCt.
H 7.11	7.34 »
N 11.06	10.69 »

Die Lösung des Salzes giebt auf Zusatz von Pikrinsäure das schwerlösliche Pikrat der Base $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, welches aus Alkohol und gelben Blättchen vom Schmelzp. 145 — 146° anschießt:

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}_2$	Gefunden
S 10.03	9.63 pCt.

II. Umsetzungen des γ -Brompropylaminbromhydrates, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, HBr .

1. Einwirkung des Silbersulfates²⁾.

Eine Lösung von 6.3 g Silbersulfat (1 Mol.) in 600 ccm heissem Wasser wird mit 4.4 g γ -Brompropylaminbromhydrat (1 Mol.) versetzt, wobei die Hälfte des Halogens sofort, der Rest erst nach mehrstündigem

¹⁾ Brüning, Ann. Chem. Pharm. 104, 198.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXI, 2666.

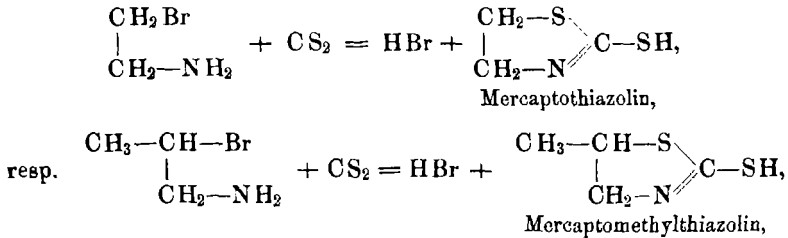
Kochen der Flüssigkeit als Bromsilber ausfällt. Die Flüssigkeit wird nunmehr von Spuren Silbers durch überschüssige Salzsäure befreit, filtrirt und eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach längerem Stehen (unter Ausschluss von Feuchtigkeit) scheiden sich Krystallkörner aus, welche aus wenig lauwarmem Wasser in Prismen vom Schmelzpunkt 221° anschliessen. Die Verbindung ist weder sauer noch basisch und besteht den Analysen zufolge aus

γ -Amidopropylschwefelsäure, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{H}$.

	Ber. für $\text{C}_3\text{H}_9\text{NSO}_4$	Gefunden
C	23.22	22.84 pCt.
H	5.81	5.97 »
S	20.64	19.80 »

2. Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ¹⁾.

Nachdem es erwiesen war, dass β -halogenisirte Amine, wie β -Bromäthylamin und β -Brompropylamin, mit Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:



reagiren, schien es wichtig, auch das Verhalten von γ -halogenisirten Aminen nach gleicher Richtung zu prüfen; dieselben müssten bei analogem Reactionsverlauf statt der obigen Derivate des 5gliedrigen

Thiazolins, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—S} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{—N} \quad \text{CH} \end{array}$, Abkömmlinge des 6gliedrigen Penthi-
azolins, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—S} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{—N} \quad \text{CH} \end{array}$ liefern. Die Versuche mit γ -Brompropylamin haben diese Voraussicht bestätigt.

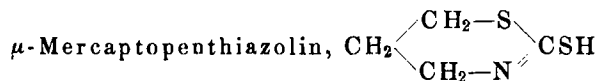
Wenn man 6.6 g γ -Bromäthylaminbromhydrat in einem Kölbchen unter Kühlung mit 7.5 ccm 4 fach normaler Natronlauge übergiesst, etwa 3 g Schwefelkohlenstoff hinzugeibt und tüchtig durchschüttelt, so erwärmt sich die Emulsion, wird neutral und erfüllt sich beim Abkühlen mit einem Krystallbrei. Der neue Körper ist leicht löslich in

¹⁾ Vergl. diese Berichte XXII, 1152.

heissem Wasser und Alkohol, nicht in Säuren, leicht in fixen Alkalien, schießt in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 132° an und zeigt die Formel $C_4H_7NS_2$.

	Ber. für $C_4H_7NS_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	36.09	35.00	36.58 pCt.
H	5.26	5.48	5.50 »
N	10.51	—	10.40 »
S	48.12	—	48.57 »

In Entstehung und Verhalten ist die Substanz dem Mercaptothiazolin durchaus ähnlich und wird deshalb als

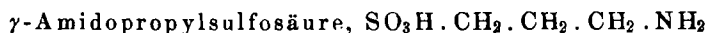


bezeichnet. Dafür, dass eine ringförmige Atomgruppierung eingetreten ist, d. h. an der vorher von Brom abgesättigten Affinität des γ -Kohlenstoffatoms Schwefel haftet, spricht ferner das Verhalten der Substanz bei der Oxydation.

Wenn man nämlich 2.5 g der Verbindung in heissem Wasser löst, mit 500—600 ccm Bromwasser versetzt und das Ganze im Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man schliesslich eine klare Lösung. Dieselbe wird durch Kochen von überschüssigem Brom und durch die eben nöthige Menge Chlorbaryum von der entstandenen Schwefelsäure befreit, filtrirt und eingedampft, wobei ein Syrup verbleibt, welcher meist von einem krystallinischen Pulver durchsetzt ist. Man kocht das Ganze mit absolutem Alkohol und lässt die Lösung sammt dem Ungelösten über Nacht im Exsiccator stehen. Darnach wird filtrirt (A); auf dem Filter bleibt ein Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus 90 procentigem Alkohol in weissen Nadelchen anschiesst. Dieselben schmelzen erst über 300° . Ihre Analyse ergab:

	Berechnet für $C_3H_9NSO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	25.89	25.30	25.96 pCt.
H	6.47	6.56	6.78 »
N	10.07	10.02	— »

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dass ein Homologes des Taurins und zwar



vorliegt. Von den beiden isomeren Sulfonsäuren, β -Methyltaurin, $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und ν -Methyltaurin, $SO_3H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHCH_3$ ist die neue Verbindung leicht zu unterscheiden, da

ersteres in rhombischen Täfelchen krystallisirt und letzteres bei 243° schmilzt, während die γ -Amidopropylsulfosäure in Nadelchen anschießt und noch nicht bei 300° schmilzt.

Der von der rohen γ -Amidopropylsulfosäure abfiltrirte Alkohol (s. oben bei A) enthält ein zweites, dem Mercaptopentiazolin noch näher stehendes Oxydationsproduct, welches nach dem Verdunsten des Alkohols als stark saurer Syrup verbleibt, zuweilen zu einer zerfliesslichen faserigen Krystallmasse erstarrt und sich äusserst leicht in Wasser löst. Diese Substanz zerfällt, wenn man sie mit Salzsäure auf 160° erhitzt, in Kohlensäure und γ -Amidopropylsulfosäure (s. die Analyse II).

3. Einwirkung des Rhodankaliums ¹⁾.

Da γ -Brompropylamin im Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff völlige Analogie mit dem β -Bromäthylamin zeigt, so liess es sich voraussuchen, dass beide Basen auch dem Rhodankalium gegenüber übereinstimmend reagiren würden. Die Versuche verliefen wie folgt.

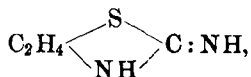
Aequivalente Menge γ -Brompropylaminbromhydrat und Rhodankalium werden in wenig Wasser gelöst und dann auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Den Rückstand zerkleinert man und kocht ihn mit absolutem Alkohol aus, filtrirt die Lösung vom Bromkalium ab und lässt sie erkalten, worauf sich Krystalle vom Schmelzpunkte 135—136° abscheiden. Der neue Körper ist, wie erwartet, nach der Formel $C_4H_9N_2SBr$ zusammengesetzt:

	Ber. für $C_4H_9N_2SBr$	Gefunden
C	24.36	24.47 pCt.
H	4.57	4.83 »
N	14.21	14.69 »
S	16.24	16.16 »
Br	40.61	41.56 »

also nach der Gleichung:



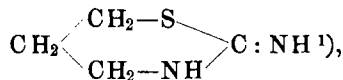
entstanden. Er ist leicht löslich in Wasser und stellt das Bromhydrat einer neuen Base dar, welche sich durch starke Kalilauge als aminartig riechendes Oel abscheiden, mit Benzol ausschütteln lässt, und sich in Wasser sehr leicht und mit stark alkalischer Reaction auflöst. Die Base verhält sich durchaus ähnlich dem Aethylen- ψ -thioharnstoff,



¹⁾ Vergl. diese Berichte XXII, 1140.

und kann im Hinblick auf ihr Verhalten und ihre Bildungsweise mit-
hin als

Trimethylen- ψ -thioharnstoff,

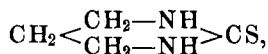


bezeichnet werden. Auch diese Verbindung enthält also ähnlich dem vorangehend beschriebenen Mercaptopentiazolin den dem Pentiazol und seinen Derivaten eigenthümlichen sechsgliedrigen, schwefel- und stickstoffhaltigen Ring.

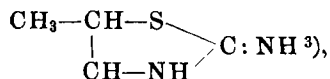
Die neue Base ist übrigens weit unbeständiger als der Aethylen- ψ -thioharnstoff: wenn man sie nämlich durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Benzol (s. oben) befreien will, zersetzt sie sich unter Bräunung und Harzbildung. Statt der freien Base wurde daher noch eines ihrer Salze, und zwar das Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, analysirt; man erhält es in langen Krystallnadeln vom Schmp. 128° , wenn man eine concentrirte Lösung des Bromhydrates mit $\frac{1}{10}$ normalem Natriumpikrat heiss vermischt und langsam erkalten lässt:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{SO}_7$	Gefunden
C 34.78	33.13 pCt.
H 3.18	3.43 »
N 20.30	20.40 »

Isomer mit dem Trimethylen- ψ -thioharnstoff ist u. a. der bei 198° schmelzende Trimethylenthioharnstoff



welcher nach Lellmann und Würthner²⁾ durch Erhitzen des Trimethylendiaminrhodanids entsteht. Aehnlich dem Trimethylen- ψ -thioharnstoff, aber beständiger, ist der isomere Propylen- ψ -thioharnstoff,



dessen Pikrat bei $198\text{—}200^\circ$ schmilzt, während der Schmelzpunkt des Pikrates des Trimethylen- ψ -thioharnstoffs bei 128° liegt.

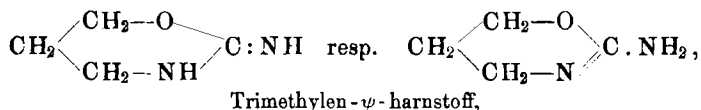
¹⁾ Die Amidofornel $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{—S} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—N} \end{array} \text{C.NH}_2$ ist zwar nicht ausgeschlossen, dürfte aber nach den Beobachtungen in der Aethylreihe weniger wahrscheinlich sein.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 228, 233 (diese Berichte XVIII, 325).

³⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 2986.

4. Die Einwirkung des Kaliumcyanates ¹⁾

auf β -Brompropylaminbromhydrat verläuft anscheinend ähnlich derjenigen des Rhodankaliums. Verfahren wurde genau ebenso, wie unter 3 angegeben worden ist. Aus dem vom Bromkalium abfiltrirten alkoholischen Auszug liess sich das Bromhydrat der neuen Base nicht krystallisirt erhalten. Durch starke Kalilauge wird die Base als Oel abgeschieden; sie kann mit Benzol ausgeschuttelt werden und bleibt nach dem Verdunsten desselben als zähes Oel zurück, welches basisch riecht und Kohlensäure anzieht und sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction löst; ihre Zusammensetzung $C_4H_8N_2O$, d. i.



lässt sich jedoch mit Sicherheit aus den Analysen des Pikrates, $C_4H_8N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$, erschliessen, welches auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung des Bromhydrates in langen, gelben Nadeln ausfällt und von 190° an erweicht, bei 200° schmilzt:

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_5O_8$	Gefunden	
C	36.47	35.72	35.76 pCt.
H	3.34	3.65	3.67 »
M	21.27	—	20.95 »

Das Pikrat des isomeren Propylen- ψ -harnstoffs ²⁾ schmilzt dagegen bei $185\text{---}186^\circ$.

¹⁾ Vergl. diese Berichte XXII, 1150.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 2986.