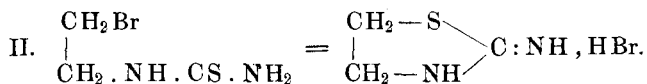
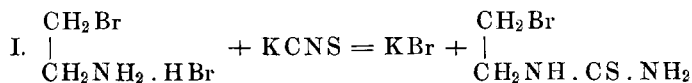


142. Philipp Hirsch: Zur Kenntniss des
 β -Brompropylamins.

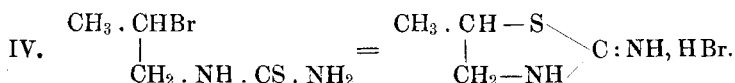
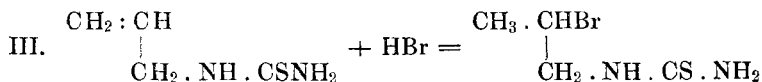
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXXXVI.]

(Eingegangen am 26. März.)

In seiner Untersuchung über das Bromäthylamin¹⁾ gelangte Gabriel zu einer neuen Base, die mit Hofmann's Aethylthioharnstoff isomer ist und daher den Namen Aethylenpseudothioharnstoff erhalten hat. Die Entstehung dieses Körpers aus Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium wurde durch die Annahme erklärt, dass die Reaction in folgenden zwei Phasen verlaufe: zunächst bilde sich ein bromalkylierter Thioharnstoff, der dann durch Umlagerung in das isomere Salz des Pseudothioharnstoffs übergeht:



Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch einen späteren Versuch²⁾ von Gabriel bestätigt: ein Harnstoff mit ungesättigtem Radical, der Allylthioharnstoff z. B. verwandelt sich nämlich durch Anlagerung von Bromwasserstoff in das Bromhydrat eines Alkylpseudothioharnstoffs, dessen Entstehung die intermediäre Bildung eines bromalkylieren Thioharnstoffs voraussetzt:



Dieselbe Base, den Propylen- ψ -thioharnstoff, habe ich nun, wie Gabriel in der citirten Abhandlung bereits vorläufig mitgetheilt hat, aus dem β -Brompropylamin und Rhodankalium erhalten, wodurch bewiesen ist, dass die Anlagerung des Bromwasserstoffs an den Allylthioharnstoff im Sinne der Gleichung III stattfindet.

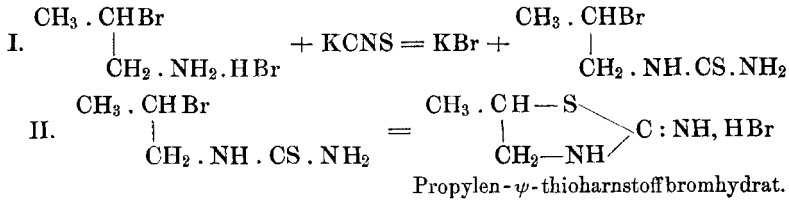
Im Nachfolgenden soll ausser der erwähnten Reaction noch eine Reihe anderer Umsetzungen des β -Brompropylamins beschrieben werden, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel studirt habe.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1140.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2984 und 2985.

I. *Rhodankalium und β-Brompropylaminbromhydrat.*

Aequivalente Mengen von Rhodankalium und Bromhydrat, welches nach der Vorschrift von Gabriel und Weiner ¹⁾ durch zweistündige Digestion von Allylaminbromhydrat mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° dargestellt war, wurden in wenig Wasser gelöst und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Rhodanreaction eingedampft. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus und filtrirt vom Bromkalium ab. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein Syrup, aus dem sich auf Zusatz von Kalilauge ein Oel abscheidet, welches mit Benzol ausgeschüttelt werden kann, und wie ihr Verhalten und die Analyse ihrer Salze zeigen, mit der aus Allylthioharnstoff erhaltenen Base, dem Propylen-ψ-thioharnstoff ²⁾ identisch ist. Die Reaction verläuft also ganz so, wie in der Aethylreihe und wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



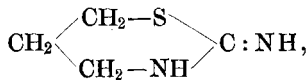
Das Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, bildet, aus Wasser umkrystallisirt, gekrümmte Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200°.

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{SO}_7$	I.	II.	pCt.
C	34.78	34.24	—	»
H	3.19	3.54	—	»
N	20.29	—	20.46	»

Das Platinsalz, $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, schießt in gelbrothen, nadelförmigen Krystallen an, welche sich zwischen 210—212° unter Schwärzung zersetzen; sie enthielten:

30.57 pCt. Platin; berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{PtCl}_6$: 30.48 pCt. Pt.

Mit dem Propylen-ψ-thioharnstoff isomer ist der von Gabriel und Lauer ³⁾ dargestellte Trimethylen-ψ-thioharnstoff



dessen Pikrat jedoch schon bei 128° schmilzt, während das oben genannte Pikrat den Schmelzpunkt 199—200° zeigt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2675.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2986.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 94.

II. Kaliumcyanat und β -Brompropylaminbromhydrat

geben in analoger Weise bromwasserstoffsäuren Propylen- ψ -harnstoff.

Das Salz wird durch Ausziehen mit absolutem Alkohol vom Bromkalium getrennt und bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols als Syrup zurück. Die Zusammensetzung der in diesem Syrup enthaltenen Base wurde wiederum durch die Analyse des Pikrats und Platinats bestimmt.

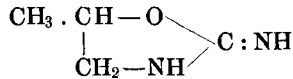
Das Pikrat $C_4H_8N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ fällt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 186° liegt, während das Pikrat des isomeren Trimethylen- ψ -harnstoffs ¹⁾ bei 200° schmilzt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_{11}N_5O_8$	I.	II.	
C	36.47	36.35	—	pCt.
H	3.34	3.52	—	»
N	21.28	—	21.22	»

Das Platinsalz $(C_4H_8N_2O)_2H_2PtCl_6$ wird erhalten, indem man das Bromhydrat durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorhydrat überführt, eindampft, in absolutem Alkohol löst und mit einer alkoholischen Platinchloridlösung versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle enthielten:

32.02 pCt. Pt; berechnet für $C_8H_{18}N_4O_2PtCl_6$: 31.85 pCt. Pt.

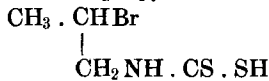
Die vorliegende Base, der Propylen- ψ -harnstoff



ist also, wie der Schmelzpunkt und das Aussehen des Pikrates erkennen lassen, identisch mit dem von Gabriel durch Digestion des Allylharnstoffs mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhaltenen Körper ²⁾.

III. β -Brompropylamin und Schwefelkohlenstoff.

β -Brompropylaminbromhydrat verbindet sich ebenso wie Bromäthylaminbromhydrat ³⁾ mit Schwefelkohlenstoff zu einem Thiazolin-derivat, welches offenbar durch Bromwasserstoffabspaltung aus der ursprünglich entstandenen Brompropyldithiocarbaminsäure



hervorgeht.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 95.

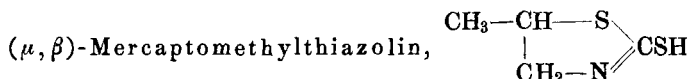
²⁾ Diese Berichte XXII, 2990.

³⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 1152.

12 g β -Brompropylaminbromhydrat (1 Mol.) wurden in Wasser gelöst, mit 30.4 ccm 3.6fach normaler Natronlauge (2 Mol.) übergossen, unter Kühlung mit 4.5 g Schwefelkohlenstoff versetzt und stark durchgeschüttelt. Dabei schied sich eine schmutziggelbe, feste Masse aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser vom anhaftenden Bromnatrium befreit und alsdann in heissem Wasser gelöst wurde: beim Erkalten krystallisirten lange, weisse Nadeln aus, die bei 82° schmelzen und die Formel $C_4H_7NS_2$ besitzen.

	Berechnet für $C_4H_7NS_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	36.09	35.64	—	— pCt.
H	5.26	5.42	—	— »
N	10.52	—	10.93	— »
S	48.12	—	—	48.07 »

Der Körper ist leicht in heissem Wasser und in fixen Alkalien löslich, unlöslich dagegen in Säuren. Hinsichtlich seiner Bildung wie seines Verhaltens ist er dem μ -Mercaptothiazolin ¹⁾ $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{SH}$ durchaus ähnlich und daher als



zu bezeichnen. Er ist isomer mit dem sechsgliedrigen μ -Mercapto-pentthiazolin ²⁾, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{SH}$, dessen Schmelzpunkt jedoch bei 132° liegt. Ich habe noch einige Aether der bei 82° schmelzenden Substanz nach Maassgabe der Vorschrift von Gabriel ³⁾ dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Methyl-, Aethyl- und Propyljodid auf eine alkalische Lösung des Mercaptomethylthiazolins. Alle diese Aether zeigen ausgesprochene basische Natur, sie lösen sich in Säuren und geben z. B. mit Pikrinsäure schwerlösliche krystallinische Fällungen.

Der Methyläther oder Methylmercaptomethylthiazolin, $\begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{SCH}_3$, ist ein unangenehm riechendes, farbloses Oel, welches zwischen $216-218^{\circ}$ siedet.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1153.

²⁾ Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 92.

³⁾ Diese Berichte, XXII, 1153.

	Berechnet für C ₅ H ₉ NS ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	40.81	40.62	—	— pCt.
H	6.21	6.47	—	— »
N	9.52	—	10.16	— »
S	43.54	—	—	43.75 »

Der Aethyläther, $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{S} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{N}=\text{C} \end{array} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$, bildet eine farblose, übel riechende Flüssigkeit, die zwischen 228—229° siedet.

	Berechnet für C ₆ H ₁₁ NS ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	44.72	44.51	— pCt.
H	6.83	6.97	— »
N	8.70	—	8.89 »

Der Propyläther, $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{S} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{N}=\text{C} \end{array} \cdot \text{SC}_3\text{H}_7$, ist ein wasserhelles Liquidum von höchst unangenehmem Geruch, dessen Siedepunkt bei 246—248° liegt.

	Ber. für C ₇ H ₁₃ NS ₂	Gefunden
N	8.00	7.99 pCt.

IV. Baryumhydrat und β -Brompropylaminbromhydrat.

Bromäthylaminbromhydrat wird durch Erwärmen mit Alkali unter Austritt von 2 Molekülen Bromwasserstoffsäure in Vinylamin verwandelt ¹⁾).

Eine ähnliche Umwandlung erleidet, wenigstens theilweise, auch das β -Brompropylaminbromhydrat. 13 g Bromhydrat wurden in Wasser gelöst und mit 211 ccm $\frac{1}{7.14}$ normaler Barytlösung kalt versetzt. Die Lösung zeigte stark alkalische Reaction. Wurde sie jedoch in einem zugepfropften Kolben circa 15 Minuten auf 40—50° erwärmt, so erschien sie neutral. Sie wurde nunmehr mit Alkali übersättigt und so lange mit Wasserdampf destillirt, als noch alkalisch reagirende Flüssigkeit überging. Das Destillat erforderte zur Absättigung circa 46 ccm Normalsalzsäure, während theoretisch 60.3 ccm erforderlich wären; es sind also nur circa 76 pCt. des angewandten Salzes in flüchtige Basen übergegangen; der Rest ist in Oxybasen verwandelt, die mit Wasserdampf nicht flüchtig sind ²⁾).

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXI, 2665.

²⁾ Vergleiche die Untersuchung von Gabriel und Weiner über die analoge Einwirkung von Kaliumhydrat auf γ -Brompropylaminbromhydrat, diese Berichte XXI, 2676. Vergleiche ferner die unter V angeführten Versuche.

Das neutralisirte Destillat schied, nachdem es mit verdünnter Salzsäure stark angesäuert war, auf Zusatz von Jodwismuthkaliumlösung zinnoberrothe, glänzende Krystalle aus, welche unter dem Mikroskop die dem entsprechenden Vinylaminsalz ¹⁾ eigenthümliche Form von regelmässigen sechsseitigen Blättchen zeigten. Dieselben wurden mit verdünnter Salzsäure gewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Sie haben die Zusammensetzung $3(C_3H_7N, HJ) 2(BiJ_3)$, wie ihre Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_9H_{24}N_3Bi_2J_9$	I.	II.
C	6.21	6.17	— pCt.
H	1.38	1.43	— »
N	2.42	—	2.47 »

Diesem Jodwismuthkaliumsalz liegt also eine Base zu Grunde, die anscheinend das nächst höhere Homologe des Vinylamins, d. h. $C_3H_7N = CH_3 \cdot CH : CH \cdot NH_2$ (Amidopropylen) darstellt. Sie ist mit dem Allylamin isomer, unterscheidet sich von ihm jedoch in ihren Eigenschaften, da sie Bromwasser nicht entfärbt, durch Jodwismuthkaliumlösung gefällt wird.

Ferner ist die Base auch isomer mit jenen beiden Körpern, welche Gabriel und Weiner ²⁾ durch Erwärmen von γ -Brompropylaminbromhydrat mit Kalilauge erhalten haben. Die Menge der neuen Base machte leider einen so geringen Bruchtheil der im Destillat enthaltenen Basen aus, dass eine genauere Untersuchung vorläufig unterbleiben musste.

V. β -Brompropylamin und Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid wirkt auf β -Brompropylamin ähnlich ein, wie auf Bromäthylamin ³⁾. 10 g β -Brompropylaminbromhydrat wurden mit 230 ccm $\frac{1}{5}$ normaler Natronlauge übergossen, mit 7 g Benzoylchlorid versetzt, stark durchgeschüttelt, und mit noch 230 ccm $\frac{1}{5}$ normaler Natronlauge übergossen. Nach abermaligem Durchschütteln scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver ab, welches mit verdünnter Natronlauge, nachher mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wird. Es bildet Nadeln, die bei 78^0 schmelzen, und stellt das

β -Brompropylbenzamid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ dar. Seine Analyse ergab:

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXI, 1051.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2676.

³⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 2222.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_{12}NOBr$	I.	II.
C	49.58	49.45	— pCt.
H	4.96	5.42	— »
N	5.72	—	5.76 »

Wird der Körper mit Wasser erhitzt, so geht er nach vorangegangenem Schmelzen in Lösung, aus der er jedoch beim Erkalten nicht wieder auskrystallisirt. Nach völligem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein Syrup, aus welchem durch Kalilauge ein Oel¹⁾ abgeschieden wird. Nach dem Kochen mit Kalilauge verwandelt sich dieses Oel allmählich in eine feste Masse, welche durch wiederholtes Waschen mit Wasser vom anhaftenden Alkali befreit und aus Benzol umkrystallisirt wird. Sie bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 92—93⁰ und zeigt die Formel $C_{10}H_{13}NO_2$.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_{13}NO_2$	I.	II.
C	67.02	66.61	— pCt.
H	7.26	7.48	— »
N	7.82	—	7.85 »

Der Körper ist also durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl aus dem β -Brompropylbenzamid hervorgegangen und stellt

β -Oxypropylbenzamid, $CH_3 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5$ dar. — Beim Erhitzen mit Salzsäure im eingeschlossenen Rohr wurde er nämlich in Benzoëssäure, die sich ausschied, und anscheinend salzsaures Oxypropylamin, welches in Lösung blieb, gespalten. Letzteres konnte allerdings nicht direct durch die Analyse eines Derivats nachgewiesen werden, da sowohl Pikrinsäure, wie Platinchlorid und Goldchlorid keine oder nur sehr geringe Fällungen gaben. Jedoch eben die Leichtlöslichkeit aller dieser Salze spricht für das Vorhandensein einer Oxybase. Dass der bei 92—93⁰ schmelzende Körper aber in der That als β -Oxypropylbenzamid zu bezeichnen ist, wurde noch des weiteren durch eine andere Synthese bestätigt, nämlich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung, in welcher aller Wahrscheinlichkeit nach β -Oxypropylamin zu vermuthen war. Zu diesem Zwecke benutzte ich jenen Rückstand²⁾, der nach dem Uebertreiben der flüchtigen, dem Allylamin isomeren Base im Kolben hinterblieben war. Diese Flüssigkeit enthält die aus Baryt und β -Brompropylamin entstandenen, nicht flüchtigen Basen, unter denen β -Oxypropylamin nicht fehlen dürfte.

¹⁾ Dieses Oel scheint mit dem β -Oxypropylbenzamid isomer zu sein, besitzt jedoch ausgesprochene basische Eigenschaften. Seine Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

²⁾ s. o. unter IV.

Der Kolbeninhalt wurde mit Alkali stark übersättigt und mit Benzoylchlorid versetzt: beim Schütteln schied sich, allerdings in geringer Menge, ein etwas klebriger Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Der annähernd gleiche Schmelzpunkt (91° statt 92°) der erhaltenen Krystalle spricht für die Identität dieses Körpers mit jenem aus β -Brompropylbenzamid gewonnenen.

VI. β -Brompropylamin und Methylsenföl

vereinigen sich zu einem methylylirten Pseudothioharnstoff.

Ich verfuhr nach der Vorschrift, welche Gabriel für den entsprechenden Versuch in der Aethylreihe gegeben hat¹⁾. Aus 3 g β -Brompropylaminbromhydrat wurde durch Zusatz von 10 ccm Kalilauge die freie Base abgeschieden, mit Benzol ausgeschüttelt, und zu der benzolischen Lösung unter Kühlung 1 g Methylsenföl hinzugefügt. Es senkte sich ein schweres Oel (A) zu Boden, von welchem nach einiger Zeit die obere klare Benzolschicht (B) abgegossen wurde. Das Oel (A) wurde in Wasser gelöst, filtrirt, und das Filtrat eingedampft. Kalilauge schied aus demselben ein Oel ab, das sich mit Benzol ausschütteln liess. Nach dem Verdunsten der Benzollösung hinterblieb ein Oel, welches nach einigem Stehen zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte und aus Ligroïn in langen Nadeln, vom Schmelzpunkt $49-50^{\circ}$ anschoss. Die Krystalle sind sehr leicht löslich, namentlich in Wasser; die wässrige Lösung zeigt stark alkalische Reaction. Die Base enthält:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_5H_{10}N_2S$	I.	II.	III.
C	46.15	46.59	—	— pCt.
H	7.70	8.24	—	— »
N	21.54	—	21.29	— »
S	24.61	—	—	24.47 »

Ihr Pikrat, $C_5H_{10}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet Nadeln, die bei 145° schmelzen.

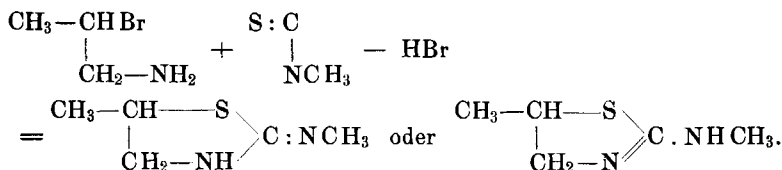
	Ber. für $C_{11}H_{13}N_5SO_7$	Gefunden
N	19.52	19.64 pCt.

Ihr Platinsalz, $(C_5H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 143° . Sie enthalten:

	Ber. für $C_{10}H_{22}N_4S_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	28.99	28.86 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1148.

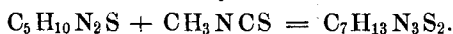
Der Base kommt also die Formel $C_5 H_{10} N_2 S$ zu. Sie ist als *n*-Methylpropylen- ψ -thioharnstoff¹⁾ zu bezeichnen und nach folgender Gleichung entstanden:



In der oben erwähnten Benzollösung (B) ist ein Nebenproduct enthalten, das nach dem Verdunsten des Benzols als Oel zurückbleibt und nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus einer geringen Menge Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es weisse, säulenförmige, oft gruppenweis über einander gelagerte Krystalle, welche bei 64° schmelzen und nach der Analyse die Formel $C_7 H_{13} N_3 S_2$ haben.

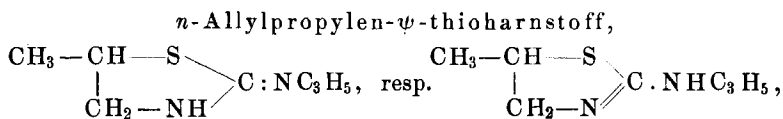
	Berechnet für $C_7 H_{13} N_3 S_2$	I.	II.	III.	
C	41.37	40.91	—	—	pCt.
H	6.40	6.41	—	—	»
N	20.68	—	20.71	—	»
S	31.53	—	—	31.15	»

Der Körper stellt also eine Verbindung von je 1 Molekül *n*-Methylpropylen- ψ -thioharnstoff und Methylsenföhl dar²⁾:



VII. β -Brompropylamin und Allylsenföhl.

Die Reaction verläuft ganz ähnlich der vorhergehend geschilderten. Auch hier entsteht neben der allylirten Base noch ein Nebenproduct, eine Verbindung der Base mit dem Senföhl.



ist ebenfalls leicht in Wasser etc. löslich; er bildet, aus Ligroin umkrystallisirt, quadratische Prismen vom Schmelzpunkt 56° .

Das Nebenproduct krystallisirt aus wenig Holzgeist in weissen, glänzenden Prismen, die bei 52° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{11} H_{17} N_3 S_2 = C_7 H_{12} N_2 S + C_4 H_5 N S$ haben:

	Ber. für $C_{11} H_{17} N_3 S_2$	Gefunden
N	16.47	16.69 pCt.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 1149.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 1150.

Das Pikrat des *n*-Allylpropylen- ψ -thioharnstoffs, $C_7H_{12}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser in säulenförmigen Krystallen, die bei 130° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

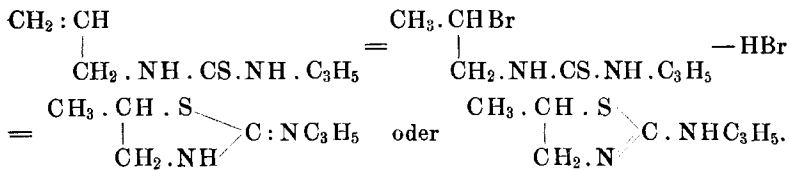
	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{13}H_{15}N_5SO_7$	I.	II.
C	40.52	40.33	— pCt.
H	3.89	4.19	— »
N	18.18	—	18.72 »

Dieselbe Base, der *n*-Allylpropylen- ψ -thioharnstoff, wurde auch noch auf einem anderen Wege erhalten.

Erhitzt man nämlich 1 g des symmetrischen Diallylthioharnstoffs, welcher durch Vereinigung von Allylsenföhl mit Allylamin entsteht ¹⁾, in einer Druckflasche ca. 1 Std. mit 3 ccm roher Salzsäure auf 100° , so setzt er sich, ähnlich wie es Gabriel beim Allylthioharnstoff und Allylharnstoff ²⁾ beobachtet hat, um. Es entsteht das Chlorhydrat einer Base, die nach dem Abdampfen der überschüssigen Salzsäure durch Kalilauge als Oel abgeschieden und mit Benzol ausgeschüttelt werden kann. Nach dem Verdunsten des Benzols bleibt sie als Oel zurück, das krystallinisch erstarrt und aus Ligroin umkrystallisirt wird. Der Körper bildet weisse, quadratische Prismen vom Schmelzpunkt 56° , deren Analyse folgende Werthe ergab:

	Ber. für $C_7H_{12}N_2S$	Gefunden
C	53.84	53.76 pCt.
H	7.69	8.06 »

Krystallform und Schmelzpunkt des Körpers, sowie der Schmelzpunkt seines Pikrats (130°) lassen keinen Zweifel über seine Identität mit dem oben beschriebenen *n*-Allylpropylen- ψ -thioharnstoff; die Entstehung desselben aus dem Diallylthioharnstoff entspricht folgender Gleichung:



VIII. Darstellung einer mit der Vorhergehenden isomeren Base.

Man bringt 2 g Propylen- ψ -thioharnstoff mit 3 g Allyljodid zusammen. Die Mischung erwärmt sich stark und wird syrupös. Der Syrup wurde in Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft, mit Kalilauge

¹⁾ Dass der *s*-Diallylthioharnstoff sehr schwer fest wird, habe ich im Gegensatz zu Hecht (diese Berichte XXIII, 287) nicht beobachtet.

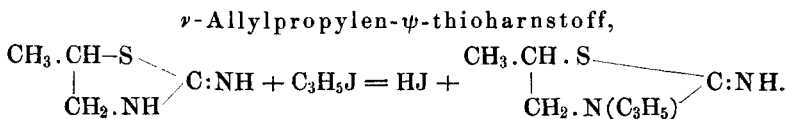
²⁾ Diese Berichte XXII, 2984.

versetzt und das ausgeschiedene Oel mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein gelblich gefärbtes Oel von stark basischem Geruch, das sich zum Theil in Wasser löst, demselben alkalische Reaction ertheilend. Da die Base jedoch nicht rein war, wurde von ihrer Analyse Abstand genommen und nur ihr Pikrat analysirt.

Das Pikrat, $C_7H_{12}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen dreiseitigen Prismen, die bei 126° schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{15}N_5SO_7$	Gefunden
N 18.18	18.13 pCt.

Die Base kommt ebenfalls die Formel $C_7H_{12}N_2S$. Während jedoch in dem vorherbeschriebenen *n*-Allylpropylen- ψ -thioharnstoff die Allylgruppe an den Stickstoff der Seitenkette gebunden ist, ist ihre Stellung in dieser isomeren Base am Stickstoff des Thiazolinringes¹⁾. Der vorliegende Körper ist also zu bezeichnen als



Derselbe ist schon äusserlich von seinem Isomeren unterschieden: er stellt nämlich eine ölige Flüssigkeit dar, während der *n*-Allylpropylen- ψ -thioharnstoff Krystalle bildet.

Aus vorstehender Untersuchung erhellt, dass das β -Brompropylenamin in seinem Verhalten eine völlige Analogie mit dem Bromäthylamin zeigt.

143. B. Schultze: Die Fällbarkeit des Zinns aus seinen sauren Lösungen durch metallisches Eisen²⁾.

(Eingegangen am 29. März.)

Vereinzelt findet sich in chemischen Schriften die Notiz, dass Zinn durch metallisches Eisen gefällt wird, gewöhnlich ohne Angabe der näheren begleitenden Umstände. Versuchte man im Laboratorium das Zinn aus seinen Lösungen in anorganischen Säuren durch Einhängen von Eisen auszufällen, so gelang dies bisher niemals. Man

¹⁾ Vergl. Gabriel's Untersuchung über die analoge Einwirkung von Jodmethyl auf Äthylen- ψ -thioharnstoff. Diese Berichte XXII, 1149.

²⁾ D. R.-P. 50718.