

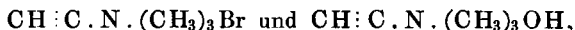
**493. C. Paal und A. Heupel: Ueber einige ungesättigte Amine der aliphatischen Reihe.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. October.)

In zwei schon vor einiger Zeit erschienenen Mittheilungen hat der Eine von uns<sup>1)</sup>, zum Theil in Gemeinschaft mit C. Hermann<sup>2)</sup>, über einige halogensubstituirte Amine berichtet, welche sich vom Allylamin resp. dessen Bromadditionsproducte, dem Henry'schen Dibrompropylamin<sup>3)</sup> ableiten.

Es wurde ferner gezeigt, dass sich sowohl letztere Base, als auch das aus derselben durch Behandlung mit alkoholischem Kali entstehende Bromallylamin durch Einwirkung von Natriumalkoholat in ein halogenfreies, der Acetylenreihe angehöriges Amin — das Propargylamin,  $\text{CH}:\text{C}:\text{CH}_2\text{NH}_2$  — überführen lässt. Diese Base, welche in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich gasförmig ist, konnte wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit in Wasser und concentrirtem, wässrigem Alkali nur in alkoholischer Lösung oder in Gestalt ihrer meist gut krystallisirenden Salze erhalten werden. Durch Umsetzung des freienamins in alkoholischer Lösung mit Halogenalkylen wurden secundäre Propargylamine, wie Methyl-, Aethyl- und Propylpropargylamin als flüchtige, wasserlösliche, unzersetzt destillirende Flüssigkeiten erhalten. Mit der Auffassung dieser Basen als Amine der Acetylenreihe steht im Einklang ihre Bildungsweise, die leichte Zersetzlichkeit der halogenwasserstoffsäuren Salze in wässriger Lösung unter Abscheidung von Salmiak resp. Bromammonium und ihre Fähigkeit, explosive Verbindungen mit Silber einzugehen; dagegen gelang es nicht, wie erwartet wurde, Tetrabromadditionsproducte darzustellen, im Gegensatz zu Acetylen-trimethylammoniumbromid und -hydroxyd,



welche nach Bode<sup>4)</sup> glatt 4 Atome Brom addiren.

Kurze Zeit nach der Publication von C. Hermann und dem Einen von uns (loc. cit.) erschien eine Mittheilung von A. Partheil<sup>5)</sup>: »Ueber Allyltrimethylammoniumverbindungen«. Dieser Forscher stellte aus dem Dibrompropyltrimethylammoniumbromid,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{N}:(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , durch Behandlung mit alkoholischem Kali

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3190.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3076.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 399.

<sup>4)</sup> Chem. Centralblatt 1889, I, 713.

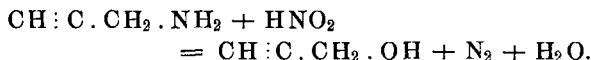
<sup>5)</sup> Diese Berichte XXII, 3317.

das Trimethintrimethylammoniumbromid und -hydroxyd

dar, welchen er folgende Constitution ertheilte:  $\begin{array}{l} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_3 \text{Br}$

und  $\begin{array}{l} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_3 \text{OH}$ , weil die Basen nicht, wie die

Bode'sche Acetenylverbindung, vier, sondern nur zwei Atome Brom aufnehmen, demnach auch keine dreifache Bindung enthalten können. Auf Grund dieser Beobachtungen Partheil's war auch die Constitution der von dem Einen von uns als Propargylamin aufgefassten Base zweifelhaft geworden, da dieselbe, wie schon erwähnt, kein Tetrabromid giebt. Es gelang jedoch leicht, die Frage zu Gunsten unserer Annahme durch den Versuch zu entscheiden, indem wir salpetrige Säure auf die Base einwirken liessen. Sie geht hierbei in Propargylalkohol über, den wir in Gestalt seiner charakteristischen Silberverbindung abschieden.



Damit ist die Constitution des Propargylamins und der aus demselben dargestellten secundären Amine zweifellos festgestellt.

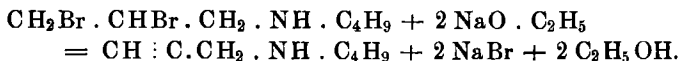
Nach diesem Ergebnisse verlieren aber auch die Folgerungen Partheil's an Beweiskraft. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dessen Ammoniumbasen, obwohl sie nur ein Molekül Brom addiren, doch Propargylderivate sind.

Wie schon erwähnt, wurden secundäre Propargylamine von C. Hermann und dem Einen von uns durch Einwirkung der Alkylhalogene auf Propargylamin dargestellt. Dieselben Verbindungen liessen sich auch auf anderem Wege, wie ebenfalls gezeigt wurde, erhalten, indem man von den Alkylallylaminen,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{R}$ , ausgeht, diese in die Dibromide,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$ , überführt und letztere dann mit Natriumalkoholat erhitzt. Nach dieser Methode wurden in Gemeinschaft mit C. Hermann das *i*-Amylpropargylamin,  $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ , dargestellt (loc. cit.).

Es schien uns von einigem Interesse, diese Reaction auch noch auf andere secundäre Allylaminbasen auszudehnen.

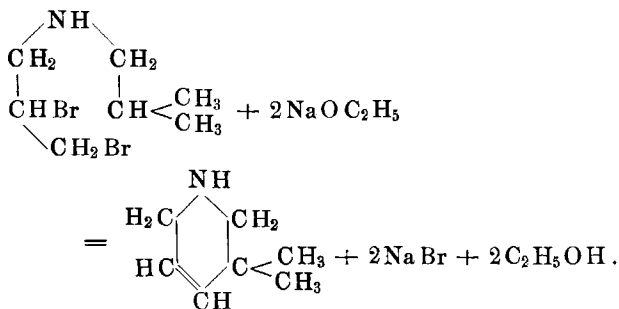
Wir wählten hierzu das *i*-Butylallylamin,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Ueber diese Substanz, sowie über einige sich davon ableitende bromirte Amine ist schon in einer früheren Mittheilung (loc. cit.) von dem Einen von uns kurz berichtet worden. Zur Charakterisirung des *i*-Butylallylamins haben wir einige Derivate desselben, Salze, Harnstoffe etc. dargestellt (s. u.). Die Ueberführung der Base in das *i*-Butylpropargylamin gelang leicht durch Er-

hitzen des schon beschriebenen Dibrompropyl-*i*-butylamins mit Natriumalkoholat.



Die neue Propargylbase ist eine unzersetzt destillierende Flüssigkeit von constantem Siedepunkt, welche sich mit Mineralsäuren und Oxalsäure zu meist gut krystallisirenden Salzen vereinigt und mit ammoniakalischer Silberlösung wie das Propargylamin eine beim Erhitzen verpuffende Silberverbindung liefert. Als secundäre Base giebt sie mit salpetriger Säure ein flüssiges Nitrosamin. Sehr auffallend ist das Verhalten der Propargylbase zu Mineralsäuren. Im Gegensatz zum Propargylamin, das durch Salzsäure oder Bromwasserstoff bei Gegenwart von Wasser rasch unter Ammoniakabspaltung vollständig zersetzt wird (loc. cit.), lässt sich die neue Verbindung mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eindampfen, ohne dass sie, abgesehen von einer geringfügigen Harzbildung, eine Veränderung erleidet. Diese unerwartete Beständigkeit liess den Gedanken aufkommen, es möchte die Bromwasserstoffabspaltung beim *i*-Butyldibrompropylamin doch in anderer als in der angegebenen Art und Weise verlaufen sein.

Am naheliegendsten war die Annahme, dass sich hierbei ein secundäres Amin von ringförmiger Structur etwa in folgender Art gebildet habe:



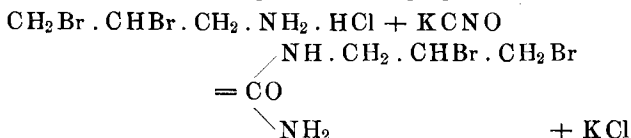
War in der That ein  $\beta$ -Dimethyltetrahydropyridin entstanden, so müsste dasselbe bei der Reduction mit Natrium in Alkohol zwei Atome Wasserstoff unter Bildung eines  $\beta$ -Dimethylpiperidins addiren. Lag dagegen *i*-Butylpropargylamin vor, dann war mit Sicherheit die Aufnahme von vier Wasserstoffatomen zu gewärtigen, wobei das Endproduct der Hydrirung — *i*-Butyl-*n*-propylamin entstehen musste.

Der Versuch entschied in letzterem Sinne. Die Base besitzt demnach kettenförmige Structur <sup>1)</sup>. Da sie ausserdem auf analogem Wege, wie das Propargylamin entstanden ist und eine explosive Silberverbindung liefert, ein Verhalten, das den Derivaten der Acetylenreihe eigenthümlich ist, so darf unsere ursprüngliche Auffassung der Base als *i*-Butylpropargylamin als gerechtfertigt gelten.

Der Unterschied in der Säurebeständigkeit der beiden Basen muss daher in der verschiedenen Grösse ihrer Moleküle begründet sein. Erfahrungsgemäss wächst ja auch in homologen Reihen die Beständigkeit mit der Zunahme der Moleculargewichte der betreffenden Verbindungen.

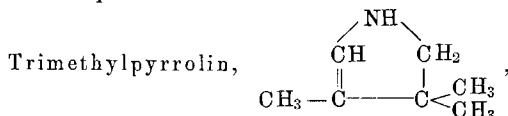
#### Dibrompropylharnstoff, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O.

Das Dibrompropylamin, das Ausgangsproduct für die Darstellung des Propargylamins und einiger in einer früheren Mittheilung (loc. cit.) beschriebenen gesättigten und ungesättigten bromirten Amine, reagirt in Form seines salzsauren oder bromwasserstoffsäuren Salzes glatt mit Kaliumcyanat unter Bildung des Dibrompropylharnstoffs:



Zu seiner Darstellung mischt man eine concentrirte, wässrige Lösung des Salzes der bromirten Base mit Kaliumcyanat, worauf sich der Harnstoff als weisses Krystallpulver in guter Ausbeute abscheidet. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether und kaltem Wasser. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt sie in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 163°.

<sup>1)</sup> Es ist natürlich die Möglichkeit vorhanden, dass sich bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dibrompropylamin in Folge intermediär verlaufender Reactionen auch ringförmige Verbindungen von anderer Structur bilden. So könnte beispielsweise ein



entstehen. Nachdem aber, so weit bis jetzt die Erfahrungen reichen, bei der Reduction mit Natrium die ringförmige Structur einer Verbindung erhalten bleibt, die fragliche Base aber hierbei thatsächlich soviel Wasserstoff aufnimmt, als einer vollkommen gesättigten, offenen Kette entspricht, so besitzt die Annahme einer ringförmigen Structur irgend welcher Art für die Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N wenig Wahrscheinlichkeit.

P.

0.2805 g Substanz = 0.406 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8Br_2N_2O$
Br	61.59	61.54 pCt.

Ein Versuch, durch Einwirkung von Dibrompropylaminbromhydrat auf Rhodankalium zum analog constituirten Thioharnstoff zu gelangen, führte zu einem dicken farblosen Syrup, aus dem sich nichts Krystallisirbares gewinnen liess.

#### Ueberführung des Propargylamins in Propargylalkohol.

Als Ausgangsmaterial diente das von C. Hermann und dem Einen von uns beschriebene Propargylaminooxalat,  $C_3H_3.NH_2.C_2H_2O_4$ . Das aus Wasser in grossen Tafeln krystallisirende Präparat war der Analyse zufolge vollkommen rein.

0.1208 g Substanz = 0.1832 g Kohlensäure und 0.0616 g Wasser.

0.1053 g Substanz = 9 ccm Stickstoff bei Temp. =  $16^{\circ}$  und Barom. = 734 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7NO_4$
C	41.36	41.38 pCt.
H	5.66	4.83 »
N	9.61	9.65 »

Das in wenig Wasser gelöste Salz (5 g) wurde mit Natriumnitrit und ein paar Tropfen Salzsäure versetzt, kurze Zeit rückfliessend gekocht und die saure Flüssigkeit im Wasserdampfstrom destillirt.

In die ersten Antheile des Destillates wurde zur Abscheidung des gesuchten Alkohols Kaliumcarbonat im Ueberschuss unter guter Kühlung eingetragen. Der charakteristische Geruch des Propargylalkohols machte sich bald bemerkbar, es gelang aber nicht, ihn in flüssiger Form abzuscheiden, da bei seiner grossen Löslichkeit die Menge offenbar zu gering war. Die alkalische Flüssigkeit wurde daher in eine mit ammoniakalischer Silberlösung beschickte Vorlage destillirt. Schon die ersten Tropfen des Destillates erzeugten in der Silberlösung einen starken, weissen Niederschlag, der sich stetig vermehrte. Derselbe wurde abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak, Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen und im Dunkeln auf gebranntem Thon getrocknet. Die Silberverbindung des Propargylalkohols <sup>1)</sup>,  $C_3H_2Ag.OH$ , ist im Augenblicke des Entstehens weiss, färbt sich aber nach kurzer Zeit gelblich und länger dem Licht ausgesetzt schwarz. Im Proberöhrchen erhitzt, verpufft der Körper unter Funken sprühen. Im Rückstand bleibt ein Gemisch von Kohle und Silber.

Die Ausbeute betrug ungefähr 3 g.

0.1732 g Substanz = 0.2051 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_3O Ag$
Ag	67.09	66.26 pCt.

<sup>1)</sup> Henry, Annales scient. de Bruxelles 1878.

Propargylaminjodhydrat,  $C_3H_3NH_2 \cdot HJ$ .

Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die alkoholische Lösung des freien Propargylamins, wie sie bei der Darstellung desselben erhalten wird, entstehen die Jodwasserstoffsalze der betreffenden Alkylpropargylamine. C. Hermann und der Eine von uns haben auf diese Weise unter Anderen auch das Jodhydrat des Aethylpropargylamins in Form weisser lichtempfindlicher Nadeln erhalten (l. c.).

Bei einer Wiederholung dieses Versuches verlief die Reaction aus unbekanntem Gründen in etwas anderer Art.

Wir bekamen nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vacuum bei Lichtabschluss einen krystallinischen Rückstand, der durch Behandlung mit Alkohol in zwei Jodhydrate zerlegt werden konnte, und zwar in ein schwerer lösliches, in grossen, glänzenden, weissen Blättern krystallisirendes Salz vom Schmelzpunkt  $205^{\circ}$  und in eine ebenfalls krystallisirende, sehr leicht lösliche Substanz. Ersteres Salz löst sich sehr leicht auch in Wasser. Auf Zusatz von Kaliumcarbonat tritt nun der schwach basische Geruch des Propargylamins auf, eine Flüssigkeit konnte nicht abgeschieden werden (Aethylpropargylamin ist flüssig.)

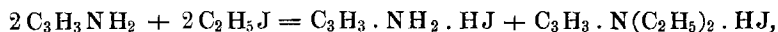
Die Analyse gab die für die Zusammensetzung des jodwasserstoffsäuren Propargylamins verlangten Zahlen:

0.0933 g Substanz gaben 6.1 ccm Stickstoff bei  $t = 19^{\circ}$  und Barom. 741 mm.

0.134 g        »        »        0.1737 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_3N \cdot HJ$
N	7.32	7.65 pCt.
HJ	70.60	69.94 »

Das in Alkohol leichter lösliche Salz besteht der Hauptsache nach wahrscheinlich aus jodwasserstoffsäurem Diäthylpropargylamin. Es wurde vorläufig nicht näher untersucht. Die Umsetzung dürfte sich nach folgender Gleichung vollzogen haben:



## Propargylaminsilber.

Ueber Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers ist schon berichtet worden (loc. cit.). Die Ausbeute ist ungefähr gleich der Menge des angewandten Propargylaminooxalates. Bezüglich der Zersetzung des Propargylaminsilbers sei die Beobachtung nachzutragen, dass es nicht nur durch Licht und Wärme, sondern auch durch Druck und Reibung verändert wird. Zerreibt man z. B. das Präparat, so bemerkt man, wie sich dasselbe in kurzer Zeit unter dem Druck des Pistills grau bis schwarz färbt, ohne jedoch zu detoniren, wobei es sich in eine silberhaltige, kohlige Substanz umwandelt.

Die Analysen des Propargylaminsilbers von verschiedener Darstellung ergaben, dass der Verbindung keine ganz constante Zusammensetzung zukommt. Von der Aufstellung einer Formel mussten wir daher absehen. Nur soviel lässt sich mit Sicherheit sagen, dass die Substanz Sauerstoff enthält, demnach nicht bloß Silber, sondern die Elemente des Silberoxyds in dieselbe eingetreten sein müssen.

I. 0.26 g Substanz gaben 0.1972 g Kohlensäure und 0.062 g Wasser,  
0.2614 g Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei  $t = 17^{\circ}$  und Barom.  
= 743 mm

0.1645 g Substanz gaben 0.1301 g Chlorsilber,

II. 0.2401 g Substanz gaben 0.1971 g Chlorsilber,

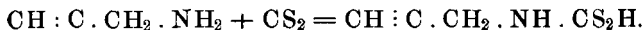
III. 0.2729 g Substanz gaben 0.2218 g Chlorsilber.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	20.68	—	—
H	2.65	—	—
N	7.81	—	—
Ag	59.52	61.78	61.17 pCt.

Propargyldithiocarbaminsäure,  $C_3H_3 \cdot NH \cdot CS_2H$ .

Kocht man die alkoholische Lösung des freien Propargylamins um Rückflusskühler einige Zeit mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, so hinterbleibt nach dem Abdampfen ein krystallinischer Rückstand in nahezu quantitativer Ausbeute, der seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach als Propargyldithiocarbaminsäure aufzufassen ist.



Zur Reinigung wird die Substanz aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroin umkrystallisirt. Aus ersterem Lösungsmittel erhielten wir sie in weissen Nadeln, aus letzterem in Gestalt länglicher Blättchen. Die Säure ist löslich in wässrigem Alkali, Mineralsäuren, heissem Wasser, Aether, Alkohol und Benzol, schwerlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei  $115^{\circ}$ . Die Verbindung besitzt einen schwachen, unangenehmen Geruch; beim Erhitzen wird er senfölgartig.

0.1998 g Substanz gaben 0.2681 g Kohlensäure und 0.0761 g Wasser.

0.1536 g » » 14.5 ccm Stickstoff bei  $t = 15^{\circ}$  und Barom. =  
754 mm.

0.1251 g » » 0.4446 g Baryumsulfat.

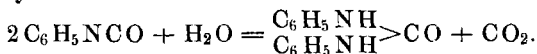
	Gefunden	Ber. für $C_4H_5NS_2$
C	36.59	36.64 pCt.
H	4.23	3.82 »
N	10.96	10.69 »
S	48.82	48.85 »

Die Propargyldithiocarbaminsäure ist eine schwache Säure; aus der alkalischen Lösung wird sie, auch nach dem Kochen, durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren unverändert gefällt.

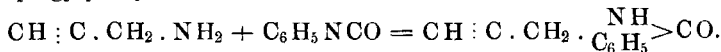
Die wässrige Lösung des Ammonsalzes wird durch Baryumchlorid weiss, flockig, durch Zinnchlorid weiss, gallertartig, durch Kupfersulfat hellgrün, feinflockig, durch Bleinitrat weiss, körnig, durch Silbernitrat weiss, grossflockig gefällt. Das Silbersalz schwärzt sich beim Kochen unter Abscheidung von Schwefelsilber. Ebenso wird Quecksilberoxyd durch die heisse, wässrige Lösung der Säure geschwärzt. 3 g der Thiosäure wurden in heissem Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde nach Ausfällung der geringen in Lösung gegangenen Menge Silber durch Schwefelwasserstoff eingedampft. Es blieb nur ein minimaler fester Rückstand. Das Silberoxyd hat demnach totale Zersetzung bewirkt, was mit der angenommenen Constitution der Verbindung in Einklang steht.

#### Propargylphenylharnstoff, $C_{10}H_{10}N_2O$ .

Wir versuchten anfänglich den Harnstoff durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des freien Propargylamins mit Phenylcyanat darzustellen. Hierbei bildete sich aber überwiegend Phenylurethan. Ein besseres Resultat erhielten wir bei Anwendung wässriger Lösungen. Propargylaminooxalat wurde in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst, dazu etwas weniger als die berechnete Menge Phenylcyanat gegeben und unter guter Kühlung mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung in geringem Ueberschusse versetzt. Nach kurzem Schütteln verwandelt sich das in öligen Tropfen in der Flüssigkeit suspendirte Phenylcyanat in eine krystallinische Masse, die auf Thontellern von anhängendem Oel befreit wird. Das Reactionsproduct besteht aus einem Gemenge einer in heissem Wasser sehr schwer löslichen und aus einer in überwiegender Menge vorhandenen, leicht löslichen Substanz, Erstere bleibt beim Behandeln mit heissem Wasser in Form weisserlanger, hochschmelzender Nadeln zurück und ist symmetrischer Diphenylharnstoff, entstanden durch Einwirkung des Kaliumcarbonats auf Phenylcyanat:



Das in heissem Wasser lösliche Hauptproduct ist der gesuchte Propargylphenylharnstoff:



Er krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen, sternförmig gruppirten Nadeln oder in kleinen aus Nadeln zusammengesetzten



Körnern, die bei  $133^{\circ}$  schmelzen und sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer von Ligroin und kaltem Wasser lösen.

0.1242 g Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei  $t = 18^{\circ}$  und Barom. = 730 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$
N	16.06	16.09 pCt.

*i*-Butylallylamin,  $C_3H_5NH \cdot C_4H_9$ .

wurde durch längeres Digeriren (2—3 Tage) äquimolecularer Mengen Allylamin und *i*-Butylbromid, zuerst bei gelinder Wärme, dann auf dem Wasserbade, dargestellt. Das zu einem Krystallbrei erstarrte Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt, schwach angesäuert, von unangegriffenem *i*-Butylbromid durch Abheben getrennt, das Basengemenge durch Aetznatron in Freiheit gesetzt und nach dem Trocknen mit Stangenkali der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge siedete von  $110$ — $140^{\circ}$ . Aus dieser Fraction gelang es leicht durch wiederholte Destillation die neue Base in reinem Zustande abzuscheiden. Aus den über  $140^{\circ}$  siedenden Antheilen wurde Diisobutylallylamin  $C_3H_5N(C_4H_9)_2$  als eine bei ungefähr  $165^{\circ}$  siedende Flüssigkeit erhalten, die nicht weiter untersucht wurde.

Das *i*-Butylallylamin ist eine in Wasser lösliche, ziemlich leicht flüchtige, bei  $123^{\circ}$  (uncorr.) siedende, farblose Flüssigkeit von durchdringendem, allylaminähnlichen Geruch. Die Ausbeute ist befriedigend.

0.1569 g Substanz gaben 0.4283 g Kohlensäure und 0.1948 g Wasser.

0.1768 g » » 19 ccm Stickstoff bei  $t = 16^{\circ}$  und Barom. = 745 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N$
C	74.44	74.33 pCt.
H	13.79	13.27 »
N	12.31	12.39 »

Das Chlorhydrat,  $C_7H_{15}N \cdot HCl$ , erhält man durch Eindampfen der mit Salzsäure neutralisirten Base oder durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Amins. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, weshalb man es am besten aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. Beim Liegen an feuchter Luft zieht es Wasser an und zerfliesst allmählich. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen und bei  $216^{\circ}$  schmelzen.

0.2628 g Substanz gaben 0.2518 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N \cdot HCl$
HCl	24.37	24.41 pCt.

Das Goldsalz,  $C_7H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , entsteht beim Vermischen concentrirter, wässriger Lösungen von Goldchlorid und *i*-Butylallylaminchlorhydrat als gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich leicht in heissem Wasser löst und daraus in schönen, gelben, bei  $140^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Längeres Erhitzen der wässe-

rigen Lösung ist zu vermeiden, da sich sonst metallisches Gold in glänzenden Flittern absetzt.

Das Platindoppelsalz,  $(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$ , wird am besten durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid zu einer ebensolchen des salzsauren Salzes dargestellt. Bei genügender Concentration krystallisirt es in schönen, rothen bei  $182^\circ$  schmelzenden Krystallen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

0.315 g Substanz gaben 0.0959 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{32}N_2PtCl_6$ :
Pt	30.44	30.66 pCt.

Bromhydrat,  $C_7H_{15}N.HCl$ . Dampft man die mit Bromwasserstoffsäure versetzte Base ein, so erhält man das Salz als weisse, krystallinische Masse von blätteriger Structur. Aus Alkoholäther krystallisirt es in weissen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt  $222^\circ$ , leicht löslich in Wasser und Alkohol.

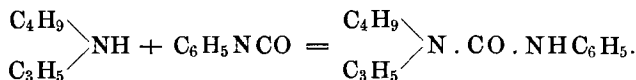
0.2734 g Substanz = 0.2649 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N.HBr$
HBr	41.74	41.75 pCt.

Das saure Oxalat,  $C_7H_{15}N.C_2H_2O_4$ , fällt auf Zusatz der freien Base zu einer im Ueberschuss vorhandenen, alkoholischen Oxalsäurelösung in kleinen, weissen, bei  $221^\circ$  schmelzenden Täfelchen aus, die sich mässig in Wasser, schwer in Alkohol lösen.

#### *i*-Butylallylphenylharnstoff, $C_{14}H_{20}N_2O$ .

Aequimoleculare Mengen von *i*-Butylallylamin und Phenylcyanat vereinigen sich unter heftiger Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur zu dem in der Ueberschrift genannten Harnstoff:



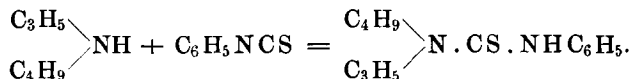
Es resultirt ein dickes, farbloses Oel, das nur langsam krystallinisch wird. Es ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Ligroin. Aus letzterem krystallisirt es bei niedriger Temperatur in radialfaserigen Aggregaten vom Schmelzpunkt  $37-39^\circ$ .

0.4143 g Substanz = 45 ccm Stickstoff bei  $t. = 21^\circ$  und Barom. = 737 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O$
N	11.98	12.07 pCt.

#### *i*-Butylallylphenylthioharnstoff, $C_{14}H_{20}N_2S$ ,

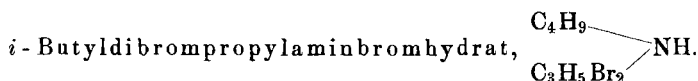
entsteht unter starker Erwärmung beim Vermischen berechneter Mengen der Base mit Phenylsenföhl.



Auch diese Verbindung bleibt lange im Zustande der Ueber-  
schmelzung in Form eines dicken, farblosen, in Wasser unlöslichen  
Oels. Nach längerer Zeit krystallisirt es in langen, eisblumenartig  
angeordneten, farblosen Nadeln, die bei 41—43° schmelzen und sich  
leicht in Aether, Essigäther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin  
lösen.

0.1549 g Substanz = 15.5 cem Stickstoff bei  $t. = 15^{\circ}$  und Barom. = 734 mm.  
0.1614 g Substanz = 0.1426 g Baryumsulfat.

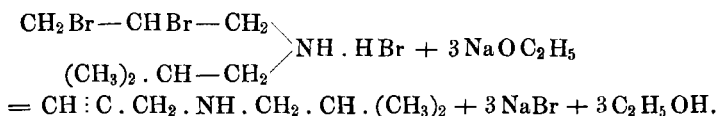
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2S$
N	11.31	11.29 pCt.
S	12.13	12.90 „



Ueber Darstellung, Eigenschaften und Analyse dieser Verbindung  
ist schon in einer früheren Mittheilung berichtet worden (loc. cit.).  
Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 192°.

*i*-Butylpropargylamin,  $C_7H_{13}N$ .

Zur Darstellung dieser Base diente als Ausgangsproduct das  
vorstehend erwähnte *i*-Butyldibrompropylaminbromhydrat, welches mit  
Natriumalkoholat in geringem Ueberschuss erhitzt wurde.



Wir nahmen die Operation in Sektflaschen vor, die durch Er-  
hitzen mit Alkohol im Wasserbade auf ihre Dauerhaftigkeit geprüft  
worden waren. Eine Flasche enthielt 150 g absoluten Alkohol, in  
welchem unter Kühlung 13 g metallisches Natrium aufgelöst wurden.  
Hierauf trugen wir in kleinen Antheilen 50 g Bromsalz ein. Nachdem  
die erste Einwirkung, die durch gutes Kühlen gemässigt wird, vorüber  
ist, erhitzt man die sorgfältig verkorkte und zugebundene Flasche  
 $\frac{3}{4}$  Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dieser Zeit ist die  
Reaction vollendet. Bei den ersten Versuchen, ehe wir die Bestän-  
digkeit der Propargylbase gegen Salzsäure kannten, wurde der  
Flascheninhalt in vorgelegte, alkoholische Oxalsäurelösung destillirt  
und die Base so in Form ihres schwerlöslichen, sauren Oxalates  
isolirt. Im Destillationsrückstand bleibt in geringer Menge eine  
höher siedende, coniinartig riechende Base, welche durch Destillation  
im Wasserdampfstrom als Oel erhalten wurde. Sie ist sehr leicht  
zersetzlich. Das salzsaure Salz, durch Einleiten gasförmiger Salz-

säure in die ätherische Lösung der Base erhalten, verwandelt sich rasch in ein violettes Harz. Das Oxalat, in alkoholischer Lösung dargestellt, ist krystallinisch, zersetzt sich aber auch nach kurzer Zeit ebenfalls unter Bildung eines violetten amorphen Körpers. Wir haben diese Substanzen nicht weiter untersucht.

In der Folge wurde zur Darstellung des *i*-Butylpropargylamins der mit etwas Wasser verdünnte Flascheninhalt direct im Wasserdampfstrom so lange destillirt, bis die ölige Base überzugehen begann. Das Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Aus der eingeengten Lösung, welche durch harzige Producte gefärbt ist, setzten wir die Base durch viel Kaliumcarbonat in Freiheit, nahmen sie in Aether auf und trockneten die ätherische Lösung mit Stangenkali. Diese wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen. Nach zwei- bis dreimal wiederholter Destillation des von 110—140° siedenden Antheils erhielten wir das reine *i*-Butylpropargylamin als farblose, leichtflüchtige, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit vom Siedepunkt 134—136° (uncorr.). Die Ausbeute ist befriedigend. Aus dem Vorlauf lassen sich nicht unerhebliche Mengen der Base als Chlorhydrat durch Einleiten gasförmiger Salzsäure gewinnen. Die freie Base besitzt einen eigenthümlichen, stark ammoniakalischen und zugleich an Campher erinnernden Geruch.

Die wässrige Lösung der Base fällt aus Eisenchlorid das Hydroxyd, von ammoniakalischer Kupferlösung wird sie nicht verändert. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt einen weissen, schweren Niederschlag von *i*-Butylpropargylaminsilber. In der Flüssigkeit suspendirt, ist es ziemlich lichtbeständig. Im trockenen Zustande schwärzt es sich rasch und verpufft beim Erhitzen, wobei der Geruch nach der freien Base auftritt.

Bromwasser fällt aus der in Wasser gelösten Base ein öliges Perbromid von rothbrauner Farbe; auf Zusatz von Natronlauge wird es farblos, zugleich bemerkt man den Geruch nach Bromoform.

Wird die Base in Salzsäure gelöst und Natriumnitrit zugegeben, so scheidet sich das Nitrosamin  $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{NO}$  als gelbes Oel aus der sauren Lösung ab.

*i*-Butylpropargylaminooxalat,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Dieses Salz wurde, wie schon erwähnt, durch Zusammenbringen der freien Base mit überschüssiger, in Alkohol gelöster Oxalsäure erhalten. So dargestellt bildet es feine weisse Nadeln, die sich schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Alkohol lösen. Auch in kaltem Wasser ist die Substanz ziemlich schwer löslich, heisses Wasser nimmt sie in reichlicher Menge auf und lässt sie beim Erkalten in weissen,

glänzenden, länglichen Blättchen fallen. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei  $210^{\circ}$ .

0.2003 g Substanz gaben 0.3944 g Kohlensäure und 0.1361 g Wasser.

0.2214 g Substanz gaben 13.5 ccm Stickstoff bei Temp. =  $14^{\circ}$  und Barom. = 746 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{15}NO_4$
C	53.70	53.73 pCt.
H	7.55	7.46 »
N	7.04	6.96 »

Das Oxalat reducirt wässrige Goldchloridlösung etwas schwieriger wie Propargylaminooxalat (loc. cit.). Man muss kurze Zeit gelinde erwärmen, ehe die Purpurfärbung auftritt. Zum Vergleich wurde auch das noch nicht beschriebene Allylaminooxalat,  $C_3H_5NH_2 \cdot C_2H_2O_4$  — weisse, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmp.  $120^{\circ}$  — dargestellt. Dieses Salz reducirt Goldchlorid unvergleichlich langsamer wie die beiden Propargylverbindungen. Man muss die wässrige Lösung ungefähr 5 Minuten lang kochen, ehe die Goldfärbung bemerkbar wird.

Das Chlorhydrat,  $C_7H_{13}N \cdot HCl$ , wurde sowohl durch Eindampfen der mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösung des Butylpropargylamins, als auch durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base dargestellt. Wir erhielten es aus Alkohol-Aether in Gestalt grosser, glänzender, weisser Blätter vom Schmp.  $148^{\circ}$ , leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0.1659 g Substanz gaben 0.3429 g Kohlensäure und 0.1442 g Wasser.

0.1199 g Substanz gaben 0.1175 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}N \cdot HCl$
C	56.37	56.94 pCt.
H	9.65	9.48 »
HCl	24.93	24.74 »

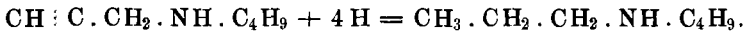
Das Platindoppelsalz,  $(C_7H_{13}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ , scheidet sich beim Vermischen der stark concentrirten alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit einer ebensolchen von Platinchlorid in kleinen, rothen, undeutlich ausgebildeten Krystallkörnern vom Schmelzpunkt  $172^{\circ}$  aus, die sich nur schwierig umkrystallisiren lassen. Die Ausbeute ist gering. Der grösste Theil des Doppelsalzes bleibt in Lösung und wird von Aether nur in Form eines dicken Syrups gefällt. Eine Probe des Salzes, kurze Zeit im Trockenschrank auf  $100^{\circ}$  erhitzt, hatte sich unter Schwarzfärbung vollständig zersetzt.

0.253 g Substanz gaben 0.0771 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{28}N_2PtCl_6$
Pt	30.47	30.85 pCt.

*i*-Butyl-*n*-propylamin,  $C_7H_{17}N$ .

Wie eingangs erwähnt, addirt das *i*-Butylpropargylamin vier Atome Wasserstoff, wobei es in die in der Ueberschrift genannte Base übergeht.



Das Propargylderivat wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und hierauf in kleinen Antheilen das Vierfache der berechneten Menge Natrium eingetragen. Die Reaction wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt. Von Zeit zu Zeit gießt man Alkohol zu, bis alles Natrium gelöst ist.

Die beim Erkalten erstarrende Masse wird mit Wasser verdünnt und im Wasserdampfstrom destillirt. Das mit Salzsäure angesäuerte und durch Eindampfen von Alkohol befreite Destillat zerlegten wir behufs Abscheidung der freien Base mit Aetzkali. Die ölige, basische Schicht wird abgehoben, mit Stangenkali getrocknet und destillirt. Nach wiederholter Destillation, zuletzt über metallischem Natrium, erhielten wir eine bei 123—125° siedende, leichtflüchtige, mit Wasser mischbare, farblose Flüssigkeit, die viel Aehnlichkeit mit dem *i*-Butylallylamin hat, doch unterscheidet sie sich davon in ihrer chemischen Zusammensetzung und durch die Eigenschaften ihrer Salze.

I. 0.176 g Substanz gaben 0.473 g Kohlensäure und 0.234 g Wasser.

II. 0.2114 g Substanz gaben 0.5671 g Kohlensäure und 0.2835 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_7H_{17}N$	für $C_7H_{15}N$
C	73.29	73.16	73.05	74.33 pCt.
H	14.77	14.90	14.78	13.27 »

Die Analysen deuten mit Sicherheit darauf hin, dass eine Base von der Zusammensetzung  $C_7H_{17}N$  vorliegt.

Das Chlorhydrat,  $C_7H_{17}N . HCl$ , durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base dargestellt, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus Alkohol-Aether in kleinen, bei 135° schmelzenden Blättchen.

Das Oxalat,  $C_7H_{17}N . C_2H_2O_4$ , fällt beim Eintragen der Base in alkoholische Oxalsäurelösung in kleinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 224° aus.