

hydrasteinoximanhydrids. Die daraus mit Soda in Freiheit gesetzte Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen, bei 135° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 68.85, H 5.74.  
Gef. » » 68.62, » 5.99.

Benzyhydrastamid,  $C_{28}H_{30}N_2O_6$ .

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Hydrastinbenzyljodid mit stärkstem, wässrigem Ammoniak, so krystallisirt bei einigem Stehen das Benzyhydrastamid aus. Schmp. 116°.

Analyse: Ber. Procente: C 68.57, H 6.12, N 5.71.  
Gef. » » 68.44, » 6.30, » 5.95.

Benzyhydrastimid,  $C_{28}H_{28}N_2O_5$ .

Die Verwandlung des Amids in das Imid kann sowohl durch gelindes Erwärmen mit Mineralsäuren, wie auch durch Erhitzen mit starkem Alkali bewerkstelligt werden. Das Benzyhydrastimid krystallisirt aus Spiritus in schwach gelben, bei 140° schmelzenden Säulen.

Analyse: Ber. Procente: C 71.18, H 5.93, N 5.93.  
Gef. » » 71.04, » 6.31, » 6.00.

Der Chlorhydrat bildet Nadeln vom Schmp. 156°.

Analyse: Ber. für  $C_{29}H_{28}N_2O_5.HCl$ .

Procente: C 66.08, H 5.70.  
Gef. » » 66.18, » 6.01.

Das Benzyhydrastimid vereinigt sich als tertiäre Base mit Halogenalkylen zu krystallisirten Additionsproducten, von denen das bei 230° schmelzende Jodmethylat und das bei 232° schmelzende Jodäthylat analysirt wurden<sup>1)</sup>.

#### 480. Paul Eschert und Martin Freund:

Ueber einige Derivate des 1-Amino-2,2-dimethylbutan und sein Verhalten gegen salpetrige Säure<sup>2)</sup>.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmak. Instituts zu Berlin.

(Eingegangen am 14. October.)

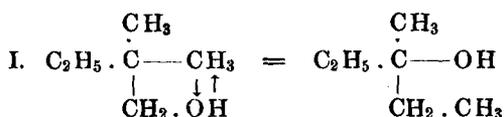
Vor einiger Zeit haben Freund und Lenze<sup>3)</sup> bei einem Versuch zur Herstellung des letzten, damals noch unbekanntem Amyl-

<sup>1)</sup> In Betreff der Constitution der vorstehend beschriebenen Verbindungen vergl. man M. Freund, Ann. d. Chem. 271, 311.

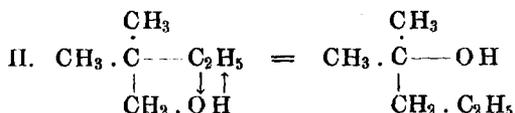
<sup>2)</sup> Auszug aus der Inaug.-Diss.: Beiträge zur Kenntniss der Linne-mann'schen Reaction, Paul Eschert, Berlin 1892.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 2865 und 24, 2150.

alkohols die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminodimethylpropan unter Umlagerung Amylenhydrat gebildet wird. Es schien von Interesse, das Verhalten eines ähnlich constituirten Amins zu studiren, um zu sehen, ob jene Reaction allgemeine Gültigkeit besitzt. Wir haben daher durch Reducation des Nitrils der Aethyl-dimethylessigsäure das Aminodimethylbutan bereitet und letzteres mit salpetriger Säure behandelt. In der That findet auch in diesem Falle kein einfacher Ersatz des Ammoniakrestes gegen Hydroxyl statt, sondern es vollzieht sich eine Umlagerung unter Bildung eines tertiären Alkohols der sechsten Reihe. Ob hierbei als intermediäres Product ein substituirtes Trimethylen anzunehmen oder der Verlauf der Reaction in ähnlicher Weise wie der Uebergang der Pinakone in die Pinakoline zu deuten ist, hat sich auch durch die vorliegenden Versuche nicht entscheiden lassen. Neigt man der letzten Annahme zu, so kann, je nachdem eine Methyl- oder die Aethylgruppe ihren Platz wechselt, entweder Methyl-diäthylcarbinol oder Propyl-dimethylcarbinol gebildet werden.



oder



Beide Isomere sind bekannt, aber ihre Siedepunkte liegen so nahe bei einander und auch alle anderen Eigenschaften sind so ähnlich, dass wir bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht mit Sicherheit entscheiden konnten, welcher von beiden Alkoholen bei der Reaction gebildet wird; doch spricht die grössere Beweglichkeit der Methylgruppe für den durch die erste Gleichung ausgedrückten Reactionsverlauf.

1 - Amino-2, 2-dimethylbutan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ .

Als Ausgangsmaterial für die vorliegenden Versuche diente käufliches Amylenhydrat, welches nach den Angaben von Wyschnegradsky<sup>1)</sup> durch Einleiten von Jodwasserstoff in das Jodid verwandelt wurde. Während diese Umsetzung quantitativ vor sich geht, ist die Ausbeute, welche bei der Ueberführung des Jodids in das Cyanid erhalten wird, eine schlechte. Nach Wyschnegradsky's Vorschrift wurden 300 g des Jodids unter Kühlung mit der gleichen Menge

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 337.

festem Kaliumquecksilbercyanid und etwa 200 g Talkpulver gemischt und mehrere Tage bei einer Temperatur von 12° sich selbst überlassen. Das beim Destilliren mit Wasserdampf übergehende Liquidum lieferte, nachdem es getrocknet war, beim Fractioniren 31 g bei 40 bis 50°, 35 g bei 80—135°, 6 g bei 135—155° und 9 g bei 155—170°. Die zweite Fraction, von welcher die grössere Hälfte zwischen 125 bis 130° übergang, wurde in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt, das gebildete Amin mit Wasserdampf übergetrieben und in sehr verdünnter Salzsäure aufgefangen. Das beim Verdunsten hinterbleibende, auf Thon getrocknete Chlorhydrat liess sich dadurch reinigen, dass man seine Lösung in absolutem Alkohol mit Aether fällte. Durch öftere Wiederholung dieser Operation wurden weisse Krystalle erhalten, die bei 225—228° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{15}N \cdot HCl$ .

Procente: C 52.37, H 11.65, Cl 25.79.

Gef. » » 52.00, » 11.75, » 25.58.

Das Platindoppelsalz,  $(C_6H_{15}N)_2H_2PtCl_4$ , krystallisirt aus Wasser und fängt bei ca. 210° an zu verkohlen. Es wurde zur Analyse bei 125° getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: Pt 31.75.

Gef. » » 31.61.

Das Goldsalz,  $C_6H_{15}N \cdot HAuCl_4$ , krystallisirt in Nadeln.

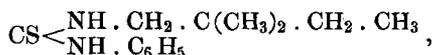
Analyse: Ber. Procente: Au 44.55.

Gef. » » 44.45.

Das aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Amin siedete bei 113—114°; es zieht ausserordentlich leicht Wasser und Kohlensäure an und dies mag der Grund sein, weshalb bei der Analyse keine stimmenden Zahlen erhalten wurden. Zur Charakterisirung der Base wurden einige Derivate derselben hergestellt.

#### Phenylhexylsulfoharnstoff

(Phenyl. a. 2.2. Dimethobutyl. b. sulfoharnstoff)



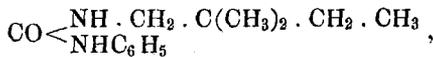
entsteht aus äquimolecularen Mengen des Amins und Phenylsenföhl bei dreistündigem Kochen in ätherischer Lösung. Aus Alkohol gewinnt man die Verbindung in Nadeln vom Schmp. 120—121°, welche in Wasser unlöslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{20}N_2S$ .

Procente: C 66.1, H 8.46.

Gef. » » 66.2, » 8.35.

Phenylhexylharnstoff  
(Phenyl. a. 2, 2. Dimethobutyl. b. harnstoff),



wird aus dem vorher beschriebenen Körper durch Entschwefeln mittels Quecksilberoxyd erhalten. Schmp. 103—105°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 70.91, H 9.09.

Gef. » » 71.00, » 9.35.

Dihexyloxamid (a. b. Di. 2, 2. dimethobutyl-äthandiamid),  
[CO . NH . CH<sub>2</sub> . C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> . CH<sub>2</sub> . CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

Die Verbindung entsteht bei halbstündigem Erwärmen einer ätherischen Lösung des Amins mit der berechneten Menge Oxaläther und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 102°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 65.6, H 10.94.

Gef. » » 65.38, » 10.57.

Einwirkung von salpetriger Säure auf  
1. Amino. 2, 2. Dimethylbutan.

20 g des Chlorhydrats wurden in wenig Wasser gelöst und etwa 5 Stunden bei einer Temperatur von 40—50° mit einem Ueberschuss von frisch bereitetem Silbernitrit digerirt. Das Filtrat blieb so lange im Exsiccator stehen, bis eine Probe, nachdem sie einige Minuten erwärmt worden war, auf Zusatz von Potasche eine ölige Schicht absonderte. Alsdann wurde die Gesamtmenge aus einer Retorte sehr langsam destillirt, das Destillat mit Potasche ausgesalzen und auf diese Weise 11 g Rohalkohol gewonnen. Nach wiederholtem Trocknen über Baryumoxyd und entwässertem Kupfervitriol siedete die Hauptmenge bei 119—122°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ .

Procente: C 70.59, H 13.72.

Gef. » » 70.45, 70.17, » 13.66, 13.90.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der gebildete Alkohol der sechsten Reihe angehört; der niedrige Siedepunkt sowie der campherartige Geruch beweisen andererseits die tertiäre Natur der Verbindung. Von den beiden in Betracht kommenden Alkoholen siedet Methyl-diäthylcarbinol bei 121—122.5°, Dimethylpropylcarbinol bei 122.5 bis 123.5°.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Allylamin.

Im Anschluss an den vorigen Versuch wurden 15 g Allylaminchlorhydrat in ganz derselben Weise mit Silbernitrit zersetzt, wobei 7 g bei 96—97° siedenden Allylalkohols, aber kein Aceton, erhalten wurden.