

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: C 72.97, H 6.75, N 9.45.

Gef. » » 72.91, » 7.14, » 9.25.

Der Körper ist in heissem Alkohol ziemlich schwer, in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin kaum oder gar nicht löslich. Bei  $180^{\circ}$  sintert er zusammen und schmilzt bei etwa  $185^{\circ}$  zusammen.

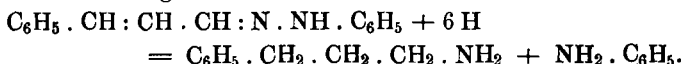
#### 434. Ludwig Senfter und Julius Tafel:

##### Ueber $\gamma$ -Phenylpropylamin (Amino-1<sup>3</sup>-propyl-benzen) und dessen Ueberführung in Allylbenzol (Propenyl-1<sup>2</sup>-benzen).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.

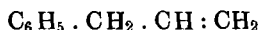
(Eingegangen am 13. August.)

Das  $\gamma$ -Phenylpropylamin hat der Eine von uns <sup>1)</sup> vor 6 Jahren durch Reduction des Zimmtaldehydphenylhydrazons mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung dargestellt. Es entsteht nach der Gleichung:

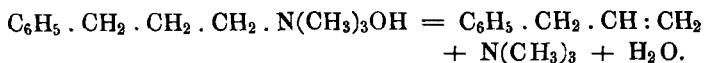


Es findet also neben oder vielleicht vor der Spaltung der Hydrazongruppe durch den nascirenden Wasserstoff eine Wasserstoffanlagerung an die ungesättigte Zimmtaldehydgruppe statt. Es ist uns nicht gelungen, die letztere zu verhindern. Ebenso wenig Erfolg hatte der Versuch, die erwähnte Reductionsmethode durch das Verfahren der Reduction mit Natrium und siedendem Alkohol zu ersetzen. Wir erhielten dabei nur etwa 20 pCt. der theoretisch errechneten Menge an Phenylpropylamin, während die alte Methode bis zu 50 pCt. ergab.

Wir haben, um die Base etwas genauer zu charakterisiren, einige Derivate derselben dargestellt, unter anderen ein Trimethylammoniumjodid derselben. Dieses schien uns willkommene Gelegenheit zu bieten, einen bisher noch nicht mit Sicherheit bekannten Kohlenwasserstoff, das »eigentliche« Allylbenzol oder Propenyl-1<sup>2</sup>-benzen der Formel

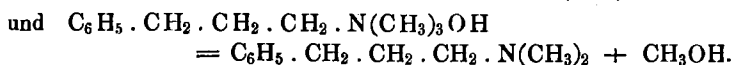
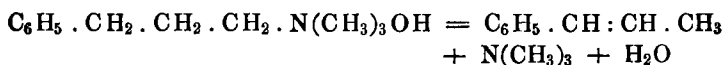


darzustellen, denn es war zu erwarten, dass die dem Jodid entsprechende Ammoniumbase bei der trocknen Destillation in Trimethylamin und diesen Kohlenwasserstoff zerfalle nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Tafel, diese Berichte 19, 1930 und 22, 1857.

In der That konnten wir aus dem Destillationsproducte einen Kohlenwasserstoff  $C_9H_{10}$  isoliren, aber derselbe hat sich als identisch mit dem schon auf verschiedenen Wegen dargestellten Propenyl-1<sup>l</sup>-benzen,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$  erwiesen. Ob vielleicht neben demselben in dem Destillat geringe Mengen des erwarteten isomeren Kohlenwasserstoffs enthalten waren, konnten wir mit dem uns zu Gebote stehenden Material nicht sicher entscheiden <sup>1)</sup>. Ausser jenem Kohlenwasserstoff haben wir aus dem Destillationsproducte noch Dimethylphenylpropylamin gewonnen, so dass also, jedenfalls in der Hauptsache, die Zersetzung nach folgenden beiden Gleichungen vor sich gegangen war:



**Benzoylphenylpropylamin.** Der Körper wurde nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen, er krystallisirt aus heissem Wasser in Krystallkrusten vom Schmelzpunkt 57—58°. Er ist auch in heissem Wasser schwer, in Alkohol, warmem Ligroin, Chloroform und Benzol aber leicht löslich und zeigt im Allgemeinen keine grosse Neigung zum Krystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{17}NO$ .

Procente: N 5.58.

Gef. » » 6.00.

**Phenylpropylharnstoff.** Aus dem Sulfat der Base mit Kaliumcyanat in der üblichen Weise dargestellt, krystallisirt der Harnstoff aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 143°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2O$ .

Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.68.

Der Harnstoff ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Beim Erhitzen über 200° zersetzt er sich unter Ammoniakentwicklung und liefert ein krystallisirendes Destillat.

**Phenylpropyl-Phenylthioharnstoff.** Werden gleiche Theile der Base und Phenylsenföf in concentrirt ätherischer Lösung zusammengegeben, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Nadeln

<sup>1)</sup> Das Propenyl-1<sup>l</sup>-benzen muss der Theorie nach in 2 stereo-isomeren Formen existiren und wahrscheinlich werden bei der von uns untersuchten, sowie den meisten bisher bekannten Bildungsweisen beide Formen nebeneinander entstehen. Auch auf diesen Punkt sind wir bisher experimentell nicht eingegangen.

vom Schmelzpunkt  $103^{\circ}$  aus, welche in heissem Alkohol, in Benzol, Aceton, Chloroform leicht, in Aether beträchtlich schwerer löslich sind und sich in heissem Wasser oder Ligroin nur ganz wenig auflösen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N_2S$ .

Procente: N 10.36.

Gef. » » 10.26.

Schwefelkohlenstoff und Phenylpropylamin. Beide Stoffe verbinden sich unter heftiger Reaction zu einer weissen Krystallmasse, welche aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol umkrystallisirt werden kann. Sie schmilzt bei  $90^{\circ}$ . Der Stickstoffgehalt des Productes stimmt mit dem für phenylpropyldithiocarbaminsaures Phenylpropylamin,  $C_{19}H_{26}N_2S_2$  berechneten überein.

Analyse: Ber. Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.32.

Dimethylphenylpropylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ .

Die Base wurde in der unter »Propenylbenzen« (s. u.) beschriebenen Weise aus ihrem Jodmethylate dargestellt. Sie ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Geruch und siedet unter einem Druck von 754 mm bei  $225^{\circ}$  (Faden ganz im Dampf).

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}N$ .

Procente: C 80.98, H 10.43, N 8.59.

Gef. » » 80.62, » 10.68, » 8.44.

In Wasser ist die Base schwerer löslich, als das nicht methyilirte Product. (1 Theil löst sich bei  $18^{\circ}$  in etwa 280 Theilen Wasser, während die nicht methyilirte Base sich schon in etwa 75 Theilen Wasser derselben Temperatur auflöst). Die wässrige Lösung der Base reagirt stark alkalisch. Ihre Salze zeigen kein sehr grosses Krystallisationsvermögen.

Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung mit Platinchlorid zuerst harzig aus. Es ist in überschüssiger Hydrochloratlösung leicht löslich und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Schmelzpunkt  $149^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 26.76.

Gef. » » 26.68.

Das Pikrat des Dimethylphenylpropylamins fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base mit alkoholischer Pikrinsäure als gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel. Es krystallisirt aus warmem Alkohol in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt  $99^{\circ}$ . In heissem Wasser ist das Salz nur schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{20}N_4O_7$ .

Procente: N 14.28.

Gef. » » 13.94.

Trimethyl-Phenylpropyl-Ammoniumjodid. Phenylpropylamin wurde mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, der Methylalkohol und überschüssiges Jodmethyl abdestillirt und der zurückbleibende Syrup noch warm mit überschüssiger 10 procentiger Natronlauge versetzt. Dabei scheidet sich das Jodmethylat des Dimethylphenylpropylamins in reichlicher Menge krystallinisch ab. Die ganze Masse wurde mit Aether durchgeschüttelt und dann filtrirt. In die ätherische Lösung war nur wenig basische Substanz übergegangen; wir haben sie nicht näher untersucht, sondern durch nochmalige Behandlung mit Jodmethyl ins Jodmethylat verwandelt. Das letztere wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}NJ$ .

Procente: N 4.59, J 41.60.

Gef. » » 4.65, » 41.57.

Das Jodmethylat schmilzt bei  $175.5^{\circ}$ . Es ist in Wasser und in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. In Aether und Benzol ist es fast unlöslich.

#### Propenyl-1<sup>1</sup>-benzen, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ .

Das Phenylpropyltrimethylammoniumjodid wurde in warmer wässriger Lösung mit überschüssigem Silberoxyd behandelt und das stark alkalisch reagirende Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft. Dieser wurde aus dem Oelbade destillirt, wobei eine braune, pechartige Masse zurückbleibt. Das gelbliche, stark nach Trimethylamin riechende Destillat wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und das ungelöst bleibende Oel mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nochmals mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt. Der Haupttheil ging zwischen  $174$  und  $176^{\circ}$  über.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}$ .

Procente: C 91.52, H 8.47.

Gef. » » 91.31, » 8.51.

Die schwefelsaure Lösung schied beim Versetzen mit festem Kali eine beträchtliche Menge Oel ab, welches in der Hauptsache aus Dimethylphenylpropylamin bestand. Dieses wurde durch Fractioniren rein erhalten.

Der analysirte Kohlenwasserstoff ist ein wasserhelles, leicht flüchtiges, petroleumähnlich riechendes Liquidum, das bei  $-16^{\circ}$  nicht erstarrte. Auf seine Identität mit dem Propenyl-1<sup>1</sup>-benzen schliessen wir aus der Uebereinstimmung der Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe selbst und ferner der Schmelzpunkt ihrer Bromadditionsproducte.

Dibrom-1<sup>12</sup>-propylbenzen. Der Kohlenwasserstoff addirt Brom unter lebhafter Erwärmung. Das Product wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und schmolz bei 65—66°.

Analyse: Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>.

Procente: C 38.84, H 3.59, Br 57.40.

Gef. » » 38.68, » 3.62, » 57.10.

#### 435. Ludwig Senfter und Julius Tafel:

#### Zur Kenntniss der $\gamma$ -Amidovaleriansäure (Amino-4-pentansäure) und des Methylpyrrolidons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die  $\gamma$ -Amidovaleriansäure wurde von dem Einen von uns durch Reduction des Lävulinsäurephenylhydrazons mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung erhalten. Sie selbst, und namentlich ihr Anhydrid sind in mehreren Richtungen genauer untersucht worden, soweit dies für die Feststellung ihrer Constitution nöthig gewesen war. Wir haben nunmehr einige der einfachsten Derivate dieser Substanzen, die Methyl-, Acetyl- und Benzoylderivate darzustellen gesucht. Bei der Säure selbst, ist es uns jedoch nur gelungen, das Benzoylderivat krystallisirt zu erhalten, während die Acetylierung und Methylierung bisher nicht zu fassbaren Producten geführt hat. Acetyl- und Methyl-derivate des Methylpyrrolidons können dagegen leicht in reinem Zustande gewonnen werden. Das 1.2-Dimethylpyrrolidon,



wird durch Alkalien schwieriger aufgespalten, als das nichtmethylirte Product. Die entstehende Säure zeigt aber wenig Neigung zur Krystallisation.

Benzoyl- $\gamma$ -amidovaleriansäure. Die  $\gamma$ -Amidovaleriansäure wurde in concentrirter wässriger Lösung mit Benzoylchlorid und Alkali behandelt und die angesäuerte Lösung durch Ausschütteln mit Aether von Benzoesäure befreit. Aus der sauren Flüssigkeit scheidet sich das Benzoylproduct bei 12 stündigem Stehen als weisse, verfilzte Krystallmasse ab.

Analyse: Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>.

Procente: C 65.15, H 6.77, N 6.33.

Gef. » » 65.26, » 6.94, » 6.34.

<sup>1)</sup> Tafel, diese Berichte 19, 2414; 20, 250; 22, 1860.