

Das Tetrahydro- $\alpha$ -Naphthylpiperidin zeigt nach Untersuchungen von Hrn. Prof. Geppert keinerlei mydriatische Wirkungen bei Hunden, Katzen oder Kaninchen <sup>1)</sup>.

Das  $\beta$ -Naphthylpiperidin verhält sich bei der Reduction ganz ähnlich wie die  $\alpha$ -Verbindung, worüber in nächster Zeit berichtet werden soll.

### 606. S. Bookman: Ueber $\beta$ - und $\gamma$ -Aethoxybutylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. December.)

Da der Plan und die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung von Hrn. Prof. S. Gabriel bereits in diesen Berichten <sup>2)</sup> mitgetheilt worden sind, begnüge ich mich damit, die experimentellen Einzelheiten nachzutragen.

#### I. Darstellung des $\beta$ -Aethoxybutylamins und Di- $\beta$ -Aethoxybutylamins aus Aethylchloräther.

Zur Darstellung des Aethylchloräthers,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , habe ich die von Lieben <sup>3)</sup> vorgeschlagene Methode benutzt. Es wurden jedesmal 50 g Zinkäthyl (1 Mol.) in absoluten Aether (ca. 50 ccm) gegossen und hernach aus einem Tropftrichter die berechnete Menge Dichloräther ( $116.5 \text{ g} = 2 \text{ Mol.}$ ) sehr langsam einfließen gelassen.

Die eintretende Reaction war innerhalb der ersten Stunde äusserst heftig, so dass stark gekühlt werden musste; später konnte die Kühlung unterbleiben und der Dichloräther schneller hinzugefügt werden.

Im Verlauf der ersten Stunde war ungefähr ein Drittel des Dichloräthers verbraucht worden, und es hatte sich die Flüssigkeit nur sehr schwach gelb gefärbt. In  $1\frac{3}{4}$  Stunden war die Reaction vollendet, und nach zweistündigem Stehen konnte das Rohmaterial in der von Lieben beschriebenen Weise weiter verarbeitet werden. Nach dem Stehenlassen wurde, den Angaben des genannten Autors entgegen, eine Gasentwicklung bei Zusatz von Wasser nicht beobachtet.

Hat man das Product mit Kali behandelt, so soll nach Lieben direct destillirt werden; ich habe es vorgezogen, mit Wasserdampf abzublase, weil beim directen Destilliren die Flüssigkeit stark zu

<sup>1)</sup> Bamberger und Filehne, diese Berichte 22, 777.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3510.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 123, 130; 146, 188.

stossen beginnt, so dass man Gefahr läuft, durch Bruch des Kolbens das mühsam erhaltene Product zu verlieren.

Der aus dem wässrigen Destillat mit Aether ausgezogene Aethylchloräther vom Siedepunkt  $141^{\circ}$  betrug 58 pCt. der theoretisch berechneten Menge, d. h. 242 g aus 200 g Zinkäthyl und 465 g Dichloräther.

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass das Halogen des Aethylchloräthers nach dem Verfahren S. Gabriel's<sup>1)</sup> sich gegen den Phtalimidrest nicht austauschen lässt, insofern Phtalimidkalium bis  $180^{\circ}$  überhaupt nicht einwirkt und gegen  $200^{\circ}$  das Gemisch unter Bildung theeriger Massen sich zersetzt, versuchte ich, das primäre Amin mittels alkoholischen Ammoniaks herzustellen. Zu dem Ende wurde Aethylchloräther in Portionen von je 15 g und 75 ccm Alkohol, welcher bei  $15^{\circ}$  mit Ammoniak gesättigt war, im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden lang auf  $140^{\circ}$  erhitzt.

Ueberschreitet man etwa  $150^{\circ}$ , so findet starke Theerbildung statt.

In dem Reactionsproduct ist, wie zu erwarten war, nicht nur die primäre, sondern auch die secundäre Aethoxybase enthalten; um sie zu trennen, verfuhr ich wie folgt:

Der Röhreninhalt wurde mit concentrirter Salzsäure neutralisirt, nach dem Abkühlen der gebildete Salmiak abfiltrirt und mit absolutem Alkohol mehrmals nachgewaschen. Durch das Filtrat leitete ich Dampf, wobei Alkohol und der unveränderte Aethylchloräther in das Destillat (A) übergingen; die salzsauren Basen blieben als wässrige Lösung im Rückstand.

Zu dieser Lösung wurde Kalilauge im Ueberschuss zugesetzt, die freien Basen wurden mit Dampf abdestillirt und in verdünnter Salzsäure unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses aufzufangen, dann wurde das Destillat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und zur vollständigen Entfernung des noch vorhandenen Salmiaks mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die in Lösung gegangenen Salze zerlegte man nach dem Verjagen des Alkohols mit Kali im Scheidetrichter, wobei sich die Basen als Oelschicht an die Oberfläche hoben; sie wurden mit festem Kali getrocknet und dann dreimal fractionirt.

Auf diesem Wege gewann ich, von Zwischenfractionen abgesehen,  $\beta$ -Aethoxybutylamin vom Sdp.  $139-141^{\circ}$  und Di- $\beta$ -Aethoxybutylamin vom Sdp.  $228-231^{\circ}$ .

Der unveränderte Aethylchloräther wurde aus der alkoholischen Lösung (A) zurückgewonnen, indem ich sie mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnte und mit Aether im Scheidetrichter ausschüttelte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 569.

Nach dem Destilliren und Fractioniren war der zurückgewonnene Aethylchloräther von Neuem verwendbar. Auf diese Weise konnten im Ganzen etwa 45 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute an Basen, nämlich etwa 40 g primärer und etwa ebensoviel secundärer Base aus 225 g Aethylchloräther gewonnen werden.

1. *β-Aethoxybutylamin*,  $C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

Die als primäre Base angesprochene, stark lichtbrechende Flüssigkeit zeigt ein specifisches Gewicht von 0.8505 bei 16°, starken Amingeruch und den Sdp. 139—141°. In Wasser ist sie etwas löslich, weniger löslich in verdünnter Kali- und Natronlauge. Sie absorbiert sehr begierig die Kohlensäure der Luft; aus diesem Grunde wurde von der Analyse der freien Base Abstand genommen.

Das Pikrat,  $C_6H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ , fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von  $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumpikratlösung allmählich in feinen citronengelben Nadeln aus und schmilzt aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt bei 156°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}N_4O_8$ .

Procente: C 41.62, H 5.20, N 16.18.

Gef. » » 42.05, » 5.35, » 16.28.

Das Chlorhydrat der Base krystallisirt in schönen weissen Tafeln, welche sehr leicht zerfließen.

Das Chlorplatinat ist sehr wasserlöslich. Mit Phenylsenföl vereinigt sich die primäre Base unter freiwilliger Erwärmung zu

*β-Aethoxybutylphenylthioharnstoff*,  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NHC_6H_{13}O$ , welcher aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln vom Schmp. 94° anschießt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}N_2O_2S$ .

Procente: S 12.69.

Gef. » » 12.52.

*β-Chlorbutylamin*,  $C_2H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

Zur Darstellung dieser Base wurden 2 g *β-Aethoxybutylamin* mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Rohr ca. 2 $\frac{1}{2}$  Stunden lang auf 150—160° erhitzt.

Das salzsaure Salz der chlorirten Base, welches beim Eindampfen des Rohrinhalts verblieb, bestand aus einer zerfliesslichen krystallinischen Masse, und wurde, da es nicht rein zu gewinnen war, für die Analyse in andere Salze verwandelt; auf Zusatz von  $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumpikratlösung erhielt ich daraus das in hellgelben Krystallen ausschliessende, bei 142° schmelzende

Pikrat,  $C_4H_8NH_2Cl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N_4O_6Cl$ .

Procente: N 16.59, C 35.55, H 4.15.

Gef. » » 16.87, » 36.12, 35.40, » 4.32.

Mit Platinchlorid gab die salzsaure Lösung ein aus heissem Wasser in hübschen, gelben Plättchen krystallisirendes

Platinat,  $(C_4H_8ClNH_2)_2H_2PtCl_6$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}N_2Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 31.09, C 15.38, H 3.53, N 4.49.

Gef. » » 31.07, » 15.17, » 3.67, » 4.48.

Verhalten der chlorirten Base gegen Alkali. Durch Behandeln von  $\beta$ -Bromäthylamin,  $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , mit Alkali hat Gabriel<sup>1)</sup> Vinylamin,  $CH_2 : CH \cdot NH_2$ , dargestellt. Ich habe auf analogem Wege aus der vorliegenden Base ein ungesättigtes Amin der vierten Reihe erhalten.

Es wurden 4.8 g  $\beta$ -Chlorbutylaminchlorhydrat mit 15 ccm einer 33-procentigen wässrigen Kalilauge und 20 ccm Wasser 3 Stunden lang bei 100° im Einschlussrohr erhitzt; aus dem Rohrinhalte konnte mit Dampf eine äusserst flüchtige, chlorfreie Base abgeblasen werden. Dieselbe ist, wie erwartet, ungesättigt, denn ihre salzsaure Lösung entfärbt Bromwasser und geht, wenn man sie mit überschüssiger Salzsäure eindampft, unter Wiederanlagerung von Salzsäure in das ursprüngliche chlorirte Butylamin zurück, welches durch Ueberführung in das bei 142° schmelzende Pikrat nachgewiesen wurde.

Da die Ausbeute an ungesättigter Base — sie bildet eine stark ammoniakalische, unter 100° siedende Flüssigkeit — nur sehr gering war, so musste ich mich mit der Analyse des Chlorplatinats begnügen, welches wie folgt bereitet wurde:

Die beim Destilliren des Rohrinhalts entweichende Base wurde in Essigsäure aufgefangen und die Lösung verdampft, wobei ein erstarrendes Acetat hinterblieb, welches bei Zusatz von verdünnter Salzsäure und wässriger 10-procentiger Platinchloridlösung feine mikroskopische Krystalle eines Chloroplatinats,  $(C_4H_9N)_2H_2PtCl_6$  ergab; sie schmolzen bei 195—196° unter Schwärzung und Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{20}N_2Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 35.21.

Gef. » » 35.24, 35.38.

Für die Base kommen angesichts ihrer Bildung aus  $\beta$ -Chlorbutylamin zwei Formeln in Betracht:

I.  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot NH$ ,

II.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot NH_2$ .

Die Base dürfte mit dem von Schindler<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Crotonaldoxim,

$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : NOH$

durch Reduction mit Natriumamalgam dargestellten  $\alpha$ -Crotylamin (Formel I), dessen Platinsalz bei 197° schmilzt, identisch sein. Gegen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2, 2664.

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. 12, 416; vergl. auch diese Berichte 24, Ref. 900.

Formel II, derzufolge die Base ein Aethylvinylamin sein würde, spricht ausserdem der Umstand, dass sie Bromwasser entfärbt, während Vinylamin diese Fähigkeit nicht besitzt.

Leider hinderte mich der Mangel an Material, die Untersuchung weiterzuführen.

Das Halogen ist in der chlorirten Base ziemlich fest gebunden, wenigstens gelang es mir nicht, mit Rhodankalium, Benzoylchlorid und anderen Reagentien ähnliche Umsetzungen zu bewerkstelligen, wie sie am  $\beta$ -Bromäthylamin von Gabriel beobachtet worden sind. In der Hoffnung, dass das Bromatom leichter beweglich sein würde, habe ich die entsprechende bromirte Base bereitet.

$\beta$ -Brombutylamin,  $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

$\beta$ -Aethoxybutylamin wird mit der 3- bis 4-fachen Menge Bromwasserstoffsäure (1.49 spec. Gew.) im Rohr  $3\frac{1}{2}$  Stunden lang auf  $140-150^\circ$  erhitzt, die überschüssige Bromwasserstoffsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt, die wässrige Lösung des Rückstandes mit Thierkohle entfärbt und zur Trockne eingedampft. Es verbleibt ein weisses, krystallinisches, an der Luft zerfliessendes Salz, das mit  $\frac{1}{10}$  normal-Natriumpikratlösung ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes gelbes Pikrat,  $C_4H_8Br \cdot NH_2$ ,  $C_6H_3N_3O_7$ , gab; dieses wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schmolz bei  $150-151^\circ$  unter Bräunung und es zersetzte sich gegen  $210^\circ$ :

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N_4BrO_7$ .

Procente: Br 20.99.

Gef. » » 20.56.

Wie zu erwarten, liess sich die neue Base ähnlich andern halogenisirten primären Aminen in Oxazoline und Thiazoline überführen.

Verhalten des  $\beta$ -Brombutylamins gegen Benzoylchlorid.

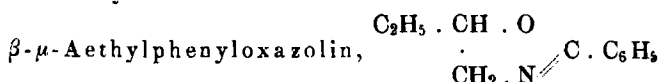
Aus  $\beta$ -bromirtem Aethyl- und Propylamin haben Gabriel und Heymann<sup>1)</sup> mittels Benzoylchlorids etc. Phenyloxazolin resp. dessen Methylderivat erhalten. Ich versuchte die gleiche Umsetzung mit dem  $\beta$ -Brombutylamin.

Es wurden 2.5 g bromwasserstoffsäures  $\beta$ -Brombutylamin in 20 ccm Wasser gelöst, mit 3 Mol. Kali versetzt und mit Benzoylchlorid (1.4 g) so lange geschüttelt, bis keine Oeltropfen mehr zu bemerken waren; dabei bildete sich eine weisse, teigartige Masse, welche zweifellos aus  $\beta$ -Brombutylbenzamid,  $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5$ , bestand.

Als der Körper nämlich mit Alkali übergossen und dann mit Wasserdampf behandelt wurde, verflüchtigte sich eine ölige Base

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2493.

(ca. 1 g), welche den stechenden Geruch der Oxazoline besass und durch die Analyse ihres Pikrats als



erkannt wurde.

Das **Pikrat**,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , scheidet sich in schönen centimeterlangen Nadeln vom Schmp.  $168^\circ$  aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit 1-procentiger Pikrinsäure versetzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$ .

Procente: C 50.49, H 3.96, N 13.86.

Gef. » » 50.32, » 4.29, » 14.03.

Verhalten des  $\beta$ -Brombutylamins gegen Schwefelkohlenstoff.

Gabriel<sup>1)</sup> zeigte, dass  $\beta$ -Bromäthylamin durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in  $\mu$ -Mercaptothiazolin übergeht.

Es gelang mir, auf die gleiche Weise zu einem homologen Thiazolin zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde  $\beta$ -Brombutylaminbromhydrat (1.5 g) mit 14 ccm Normal-Kalilauge zusammengebracht und die gekühlte Lösung mit etwas Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit; der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffs verschwand, zugleich bildete sich ein weisser Niederschlag, welcher durch Zusatz von Alkohol in Lösung ging. Nach kurzem Stehen wurde der Alkohol abdestillirt, die heisse, im Kolben verbliebene Lösung filtrirt, eingedampft und dann erkalten gelassen. Es schied sich eine weisse, krystallinische Masse aus.

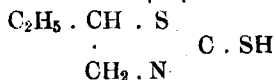
Die so erhaltene Substanz liess sich angesichts der geringen Menge nicht völlig reinigen, doch deutete die Schwefelbestimmung:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_9\text{S}_2\text{N}$ .

Procente: S 43.62.

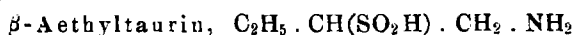
Gef. » » 44.03.

darauf hin, dass das erwartete  $\mu$ - $\beta$ -Mercaptoäthylthiazolin,



vorlag. Diese Annahme wird durch das Verhalten des Körpers bei der Oxydation bestätigt.

Bekanntlich gehen, wie Gabriel nachgewiesen hat, die Mercaptothiazoline durch Oxydation mit Bromwasser in Taurine über; das von mir dargestellte Product sollte also ein



liefern.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1153.

Ich verfuhr wie folgt: Es wurden 1.6 g Aethylmercaptothiazolin in heissem Wasser gelöst und eine gesättigte Lösung von Brom in kaltem Wasser so lange zugesetzt, bis keine Trübung der Flüssigkeit mehr bemerkbar war und eine dauernd rothe Färbung einen Ueberschuss von Brom anzeigte. Die Flüssigkeit wurde dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom freien Brom, und von der entstandenen Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Baryumchlorid befreit. Beim Abdampfen hinterblieb ein feines, weisses krystallinisches Pulver, das in Alkohol unlöslich und in heissem wie kaltem Wasser löslich war. Aus letzterem liess es sich durch Zusatz von Alkohol und Aether krystallinisch absondern, zersetzte sich bei 285° und erwies sich durch Analyse als Aethyltaurin:

Analyse: Ber. für  $C_4H_{11}NSO_3$ .

Procente: S 20.97.

Gef. » » 21.12.

## 2. Di- $\beta$ -Aethoxybutylamin, $[C_2H_5CH(OC_2H_5)CH_2]_2NH$ .

Die Base, deren Gewinnung weiter oben geschildert worden ist, bildet eine wasserhelle, schwach lichtbrechende Flüssigkeit mit einem an Kräuter erinnernden Geruch, siedet constant bei 230° (760 mm Barometerstand) und hat ein specifisches Gewicht von 0.87 bei 16°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{27}O_2N$ .

Procente: N 6.45, C 66.36, H 12.44.

Gef. » » 7.06, » 66.76, » 12.53.

Durch Eindampfen mit Salzsäure wurde ein gut krystallisirendes, weisses Salz erhalten; aus welchem ein Goldsalz,  $C_{12}H_{27}O_2N \cdot HAuCl_4$  in feinen orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt von 113° bereitet werden konnte:

Analyse: Ber. für  $NH(C_6H_{13}O)_2HClAuCl_3$ .

Procente: C 25.85, H 5.03, Au 35.37.

Gef. » » 25.78, 25.77, » 5.23, 5.33, » 35.26.

Mit Pikrinsäurelösung wird aus der Lösung des Chlorhydrats ein Pikrat in gelben, prismatischen Krystallen vom Schmp. 83—85° gefällt.

Das Nitrosamin,  $(C_6H_{13}O)_2N \cdot NO$  ist ein dickliches, mit Wasserdampf flüchtiges Oel, siedet bei 259° und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{26}N_2O_3$ .

Procente: C 58.54, H 10.57, N 10.37.

Gef. » » 58.25, » 10.73, » 11.79.

In der Hoffnung, aus der vorliegenden Base das Di- $\beta$ -chlorbutylamin,  $(C_2H_5CHCl \cdot CH_2)_2NH$  zu erhalten, erhitze ich 5 g der secundären Base mit 25 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19) 2½ Stunden laug im Rohr auf 150—160°; die gebildeten theerigen Nebenproducte wurden abfiltrirt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt

und auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Es blieb eine krystallinische Masse zurück, die sich wegen ihrer Hygroskopicität nicht zur Analyse eignete. Dagegen gelang es daraus geringe Mengen eines Goldsalzes in röthlichgelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln vom Schmp. 170—171° zu gewinnen, deren Goldgehalt in der That zu der erwarteten Formel  $C_8H_{17}Cl_2NH \cdot HAuCl_4$  stimmte:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{18}NCl_6Au$ .

Procente: Au 36.61.

Gef. » » 36.65.

Aus dem Dichlorbutylamin,  $(C_4H_8Cl)_2NH$  könnte durch Einwirkung von Alkali ein Dicrotylamin,  $(C_4H_7)_2NH$  oder auch ein Morpholinderivat  $O < \begin{matrix} CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \\ CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \end{matrix} > NH$  sich bilden: als zu dem Ende das salzsaure Salz der chlorirten secundären Base mit 15 procentiger Kalilauge 3 Stunden lang auf 170° erhitzt worden war, liess sich dem Röhreninhalt mit Aether in der That eine chlorfreie Base entziehen; sie entfärbte in saurer Lösung Bromwasser, war also ungesättigt; doch reichte die vorhandene Menge zur näheren Untersuchung nicht aus.

In der Hoffnung, bei Anwendung der entsprechenden bromirten secundären Base bessere Resultate zu erzielen, habe ich 5 g Di- $\beta$ -Aethoxybutylamin mit 15 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) im zugeschmolzenen Rohr 3½ Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt und den vom Theer befreiten, durch Thierkohle entfärbten Rohrinhalt auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Das im Rückstand verbliebene weisse, sehr hygroskopische Salz, welches anscheinend Dibrombutylamin,  $(C_4H_8Br)_2NH$  enthält, wurde mit concentrirter Kalilauge so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirte. Eine sehr stark riechende, halogenfreie, in saurer Lösung Bromwasser entfärbende Base war in das Destillat übergegangen. Dasselbe gab mit 1 procentiger wässriger Pikrinsäurelösung ein aus heissem Wasser in gelben Prismen krystallisirendes Pikrat,  $(C_4H_7)_2NH \cdot C_6H_3N_3O_7$ , welches bei 172—173° schmolz und sich bei 225° zersetzte.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{18}N_4O_7$ .

Procente: C 44.63, H 5.01, N 15.82.

Gef. » » 44.68, » 5.37, » 16.03.

Da die Base ungesättigt ist, dürfte sie ein Dicrotylamin,  $(C_4H_7)_2NH$  darstellen.

Die Ausbeuten waren übrigens so unbefriedigend (aus 5 g des rohen Hydrobromits nur etwa 0.25 g Pikrat), dass eine weitere Untersuchung unterbleiben musste.



II.  $\gamma$ -Aethoxybutylamin.

15 g  $\gamma$ -Chlorbutyronitril<sup>1)</sup>,  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$  werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit 300 ccm absolutem Alkohol vermischt und allmählich mit 30 g Natrium versetzt. Sobald die heftige Reaction nachzulassen beginnt, erhitzt man den Kolben bis zur völligen Lösung des Natriums auf dem Wasserbad, treibt aus dem entstandenen dicken Syrup die Basen und den Alkohol mit Dampf in verdünnte Salzsäure über und dampft die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die aus dem verbliebenen festen Chlorhydrat mit Kalilauge abgeschiedenen Basen werden mit festem Kali getrocknet und sodann fraktionirt, wobei schliesslich zwei Fraktionen erhalten werden, welche zwischen  $70\text{--}80^\circ$  resp.  $145\text{--}155^\circ$  sieden. Nach nochmaligem Fraktioniren gewinnt man eine bei  $76^\circ$  und eine bei  $148^\circ$  siedende farblose Flüssigkeit.

a) Die bei  $76^\circ$  siedende Base lieferte mit Salzsäure neutralisirt und mit  $\frac{1}{10}$  normal-Natriumpikratlösung versetzt gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt  $147^\circ$ , welche aus einer geringen Menge heissen Wassers umkrystallisirt werden konnten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ .

Procente: C 39.74, H 4.64, N 18.54.

Gef. » » 39.93, » 4.79, » 18.98.

Die Zusammensetzung des Pikrats sowie der Siedepunkt der Base zeigen, dass *n*-Butylamin,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  vorliegt, welches nach Lieben und Rossi<sup>2)</sup> bei  $75.5^\circ$  siedet.

Somit ist ein Theil des angewandten Chlorbutyronitrils gemäss der Gleichung:  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN} + \text{H}_6 = \text{HCl} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 + \text{HCl}$  reducirt worden.

b) Die bei  $148^\circ$  siedende Flüssigkeit besass stark ammoniakalischen Geruch und bildete mit Salzsäure und Schwefelsäure sehr leicht lösliche Salze. Das Oxalat war zwar in kaltem Alkohol etwas schwerer löslich und konnte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel in weissen kleinen Würfeln von dem Schmelzpunkt  $198\text{--}200^\circ$  erhalten werden; ihre Analyse brachte jedoch schwankende Zahlen, ich wurde deshalb veranlasst, die freie Base zu analysiren, und fand folgende Werthe:

Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$ .

Procente: C 61.54, H 13.02, N 11.97.

Gef. » » 60.88, 60.63, » 12.95, 13.02, » 12.42.

Dampfdichtebestimmung:

Berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$ : 4.1. Gef. 4.2.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 23, 1771.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 185, 172.

Aus der Base erhält man ein hellgelbes krystallisiertes Chloroplatinat,  $(C_6H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$  vom Schmp.  $190^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $(C_6H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 30.22.

Gef. » » 30.21, 30.00.

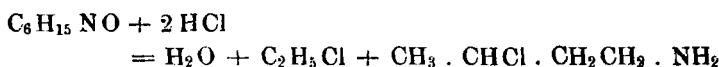
Mit Phenylsenföl vereinigt sich die Base zu dem gemischten Thioharnstoff,  $C_6H_5NH.CS.NHC_6H_{13}O$ , welcher aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $91-92^{\circ}$  anschießt:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{20}N_2OS$ .

Procente: S 12.70.

Gef. » » 12.85.

Durch rauchende Salzsäure lässt sich aus der vorliegenden Base ein Aethoxyl abspalten. Zu dem Ende erhitzt man 2 g der Base  $C_6H_{15}NO$  mit 15 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19)  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang auf  $150^{\circ}$  im zugeschmolzenen Rohr, wobei sie nach der Gleichung



in Chloräthyl und  $\gamma$ -Chlorbutylamin zerfällt. Zum Nachweis des letzteren wurde der Rohrinhalt mehrmals mit etwas Wasser auf dem Wasserbade eingedampft und die verbliebene hygroskopische Salzmasse mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumpikratlösung versetzt, worauf sich hübsche gelbe Nadeln eines Pikrats,  $C_4H_9Cl.NH_2$ ,  $C_6H_5N_3O_7$  vom Schmp.  $147^{\circ}$  abschieden:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}N_4ClO_7$ .

Procente: Cl 10.55.

Gef. » » 10.53.

In ihren Eigenschaften und denjenigen ihrer Derivate stimmt die von mir erhaltene Base  $C_6H_{15}NO$  mit dem von Luchmann<sup>1)</sup> aus Allylcyanidalkoholat,  $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2.CN$ , bereiteten  $\gamma$ -Aethoxybutylamin,  $CH_3.CH(OC_2H_5)CH_2.CH_2NH_2$ , überein, wie folgende Tabelle zeigt:

	$\gamma$ -Aethoxybutylamin aus Allylcyanid- alkoholat (Luchmann)	Aethoxybase aus $\gamma$ -Chlor- butyronitril (Bookman)
Die freie Base $C_6H_{15}NO$ . . . .	Sdp. 145—146	146—148
Daraus bereitet:		
1. Das Chloroplatinat . . . . .	Schmp. 192	191
2. Aethoxybutylphenylthioharnstoff	Schmp. 91.5	91—92
3. $\gamma$ -Chlorbutylaminpikrat . . . .	Schmp. 146.5	147

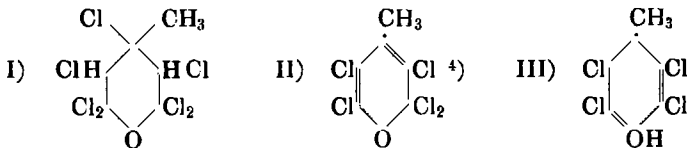
<sup>1)</sup> Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung.

Es kann darnach als erwiesen gelten, dass die von mir bei der Reduction des  $\gamma$ -Chlorbutyronitrils,  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ , mittels Natrium und Alkohol gewonnene Base  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$  gegen die Erwartung nicht  $\delta$ -Aethoxybutylamin,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ , sondern  $\gamma$ -Aethoxybutylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , ist. Offenbar erfolgt, wie bereits früher<sup>1)</sup> ausgesprochen, die Reaction derart, dass aus dem  $\gamma$ -Chlorbutyronitril durch die Wirkung des Natriumalkoholats zunächst Chlorwasserstoff abgespalten und Allylcyanid,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  (resp. Crotonsäurenitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ ), gebildet wird, dass alsdann dieses die Elemente des Alkohols aufnimmt und Allylcyanidalkoholat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , bildet, welches schliesslich, wie Luchmann<sup>2)</sup> gefunden, zu  $\gamma$ -Aethoxybutylamin reducirt wird.

### 607. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe von chinonartigen Derivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]  
(Eingegangen am 10. December.)

Gelegentlich einer in Gemeinschaft mit Hrn. W. Schneider<sup>3)</sup> ausgeführten Untersuchung über die bei der Einwirkung von Chlor auf *p*-Toluidin entstehenden Ketochloride wurde auch das Perchlor-*p*-kresol,  $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$  (III) erhalten. Wir stellten es dar durch Reduction eines Ketochlorids von der Formel  $\text{C}_6\text{Cl}_5(\text{CH}_3)\text{O}$  (II), welches durch Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure aus dem Ketochlorid  $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{O}$  (I) gewonnen war. Letzteres bildet das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf *p*-Toluidin und ist leicht in grosser Menge darstellbar.



Aehnlich wie aus dem *m*-Chloranilin ein Heptachlorketon der Benzolreihe entsteht, bildet sich aus *p*-Toluidin ein solches der Toluolreihe; auch *o*- und *m*-Toluidin scheinen ähnliche Verbindungen zu geben; dieselben sind aber bis jetzt nur ölig erhalten worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3510—1511.

<sup>2)</sup> Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Inaugural-Dissertation Marburg 1895.

<sup>4)</sup> Die Stellung des einen Chloratoms ist noch unsicher, es könnte auch in *p*-Stellung zur Ketogruppe stehen.