

Auch bei der Einwirkung von salzsaurem *o*-Naphtylendiamin auf Aposafrafin in alkoholischer Lösung entsteht ein fluorindinartiger Körper. Derselbe ist sehr schwer löslich; die alkoholische Lösung ist roth mit blutrother Fluorescenz, beim Ansäuern wird die rothe Lösung blau und die Fluorescenz grünlich.

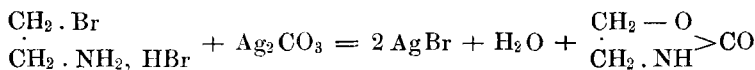
446. S. Gabriel und G. Eschenbach: Notizen über Bromäthylamin und Vinylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. Oktober.)

1. Bromäthylbromhydrat und Natriumbicarbonat.

Wie S. Gabriel¹⁾ gezeigt hat, wird das genannte Bromhydrat durch Erwärmen mit aufgeschlämmtem Silbercarbonat nach der Gleichung



in das innere Anhydrid der Oxäthylcarbaminsäure $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ verwandelt.

Da wir für später zu beschreibende Versuche grössere Mengen dieses Anhydrids brauchten und dabei die Anwendung des Silbercarbonates umgehen wollten, haben wir versucht, ob sich ein billigeres Carbonat mit Vortheil statt des Silbersalzes verwenden lässt.

In der That kann, wie aus Folgendem ersichtlich, für den vorliegenden Zweck bequem Natriumbicarbonat benutzt werden.

Man löst 14 g Bromäthylaminbromhydrat in etwa 150 ccm Wasser auf, fügt etwa 15 g gepulvertes Natriumbicarbonat hinzu und erwärmt das Ganze unter Umrühren auf dem Wasserbade auf 40–60°; dabei entweicht beständig Kohlensäure. Vinylamin, das ja bekanntlich beim Erwärmen von Bromäthylaminbromhydratlösung mit fixem Alkali schon bei 45–48° entsteht²⁾, ist in der Flüssigkeit selbst nach 10 Minuten andauerndem Erwärmen auf 40–60° in einer angesäuerten Probe durch Zusatz von Jodwismuthkalium nicht nachzuweisen.

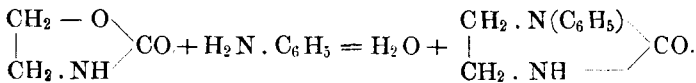
Man dampft nun die Flüssigkeit auf dem Wasserbade völlig ein und zieht die hinterbliebene Salzkruste mit siedendem Alkohol aus. Beim Verdunsten desselben verbleibt ein Gemisch von Bromkalium und Syrup, das nochmals mit Alkohol ausgezogen wird. Dieser Auszug liefert nach dem Verjagen des Alkohols nur noch wenig Brom-

¹⁾ Diese Berichte 21, 568.

²⁾ S. Gabriel, ebenda 21, 2665.

kalium und eine grössere Menge Syrup, der nach völligem Eintrocknen zu einer faserigen Krystallmasse (ca. 5 g) erstarrt und durch Anreiben mit Alkohol reines Oxäthylcarbaminsäureanhydrid ergibt. Die Ausbeute ist etwa ebenso gross wie bei Anwendung von Silbercarbonat.

Kocht man das Anhydrid mit Anilin $\frac{1}{2}$ Stunden lang, verjagt dann den Ueberschuss der Base mit Wasserdampf und lässt den Kolbeninhalt, aus dem die Base abgeblasen ist, erkalten, so scheiden sich Blättchen ab; sie bestehen nach Aussehen und Schmp. (157—158° statt 160—161°) aus Aethylenphenylharnstoff¹⁾: somit hat das Anilin im Sinne folgender Gleichung gewirkt:



Wäre bei der Reaction die Gruppe NH durch NC_6H_5 ersetzt worden, also $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$ ²⁾ entstanden, so hätte das Product viel niedriger, nämlich bei 124° schmelzen müssen.

2. Bromäthylaminbromhydrat und Essigsäureanhydrid.

Dass sich beim Kochen der in der Ueberschrift genannten Substanzen unter Zusatz von Natriumacetat Methyloxazolin, $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$,

bildet, ist bereits vor einigen Jahren³⁾ nachgewiesen worden. Allein die Mengen dieser Base waren so gering, dass man sich damit begnügen musste, sie als Pikrat zu isoliren, dessen Menge nur 0.2 g aus 1 g Bromhydrat, also etwa 14 pCt. der Theorie betrug. Durch eine geringe Abänderung des Verfahrens ist es uns gelungen, die Ausbeute wesentlich zu steigern und die Base im freien Zustande zu gewinnen.

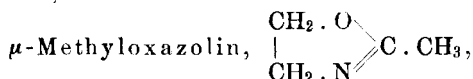
Man kocht 6 g Bromäthylaminbromhydrat mit 18 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang in einem Kolben, welcher mit eingeschliffenem, am oberen Ende abwärts gerichtetem Kühlrohr versehen ist. Während dieser Zeit entweicht beständig Bromwasserstoff. Alsdann wird das Anhydrid im Vacuum bei 60° abdestillirt, der syrupöse Rückstand mit Wasser verdünnt, unter Kühlung schnell mit Alkalilauge über-

¹⁾ H. E. Newman, diese Berichte 24, 2192; S. Gabriel u. R. Stelzner, ebenda 28, 2938.

²⁾ Nemirowsky, Journ. f. prakt. Chem. 31, 173 (diese Berichte 18, Ref. 217); P. Otto, ebenda 44, 15 (diese Berichte 25, Ref. 9).

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte 22, 2221; S. Gabriel u. Th. Heymann, ebenda 23, 2502.

sättigt und — am besten aus einer Kupferblase — destillirt. Nur die ersten 4 ccm Destillat werden gesammelt und unter Kühlung mit festem Kali versetzt; dabei hebt sich ein dünnflüssiges Oel (ca. 1 g) an die Oberfläche, welches aus



besteht. Auf diese Weise wurden im Ganzen 30 g Bromäthylaminsalz verarbeitet. Nach 24-stündiger resp. 48-stündiger Berührung mit Kali siedete das Oel zwischen 106—110° resp. 107—111°, war aber, wie die Analysen I und II erkennen lassen, noch nicht völlig trocken; erst als es, nach dem Trocknen mit Natrium, über Natrium destillirt wurde, gab die Analyse (III) schärfere Zahlen und ging die Base innerhalb eines Grades: 109.5—110.5° (Faden ganz in Dampf) bei 757.5 mm über.

| Analyse: Ber. für C ₄ H ₇ NO. | Gefunden | | |
|-----------------------------------------------------|----------|------|------|
| | I | II | III |
| C 56.5 | 56.0 | 55.9 | 56.3 |
| H 8.2 | 8.8 | 8.9 | 8.7 |
| N 16.5 | 15.7 | 16.0 | — |

Die Base ist farblos, dünnflüssig, mit Wasser mischbar, dem es alkalische Reaction erteilt, riecht süsslich pyridinartig und zwar täuschend ähnlich der analogen Schwefelverbindung, dem Methylthiazolin¹⁾, welches bei 144.5—145°, also etwa 35° höher siedet. Die Siedepunktsdifferenz ist mithin fast genau so gross wie zwischen μ -Phenyloxazolin (242—243°) und μ -Phenylthiazolin (275—277°).

Versetzt man eine wässrige Lösung des Methyloxazolins, welche unter Kühlung mit Salzsäure schwach übersättigt ist, mit Natriumpikratlösung, so scheidet sich in langen gelben Nadeln das Pikrat, C₄H₇NO · C₆H₃N₃O₇, ab, welches nur wenig höher als früher²⁾ beobachtet (157—159°), nämlich bei 159—160°, schmilzt.

Eine Lösung von 0.2 g Base in wenig Wasser blieb nach Zusatz von 2 ccm verdünnter Salzsäure und 5 ccm 10-procentiger alkoholischer Chlorplatinlösung völlig klar; als man nun aber absoluten Alkohol bis zur Trübung zusetzte, schied sich bald ein orange gelbes Pulver aus, das aus flachen Stäbchen bestand. Das Salz löste sich sehr leicht in Wasser, zersetzte sich bei 192° und war das erwartete Chloroplatinat, (C₄H₇NO)₂ · H₂PtCl₆:

| Analyse: Ber. für C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ PtCl ₆ . | Procente: Pt 33.5. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| | Gef. » » 33.7. |

Das Salz war zur Analyse erst im Vacuum, dann bei 105° getrocknet worden.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte **24**, 1118.

²⁾ Diese Berichte **22**, 2221, Note.

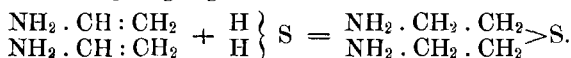
Das Chloraurat, $C_4H_7NO \cdot HAuCl_4$, ist schwer löslich in Wasser, bildet quadratische citronengelbe Täfelchen und schmilzt bei 184—185°. Nach dem Trocknen im Vacuum lieferte es beim Verglühen:

46.3 pCt. Au, ber. 46.2 pCt. Au f. $C_4H_8NOAuCl_4$.

3. Vinylamin und Schwefelwasserstoff.

Die beiden Körper wirken unter lebhafter freiwilliger Erhitzung auf einander ein. Man kühlt deshalb, während der Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, die Base durch Einstellen in ein Gefäß mit Eiswasser ab, wobei sie ihre Dünflüssigkeit einbüsst und in einen trüben Syrup übergeht. Dieser löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction. Die Lösung giebt mit Pikrinsäure ein schwer lösliches Pikrat in feinen gelben Nadeln, welche im Hinblick auf ihren Schwefelgehalt (5.7 pCt., berechnet 5.5 pCt. S für $[NH_2C_2H_4]_2S, 2C_6H_3N_3O_7$) und auf ihren Schmp. 210° (statt 212°) als Pikrat des Thioäthylamins¹⁾ anzusprechen sind.

Demnach hat sich Schwefelwasserstoff an Vinylamin im Sinne folgender Gleichung angelagert:



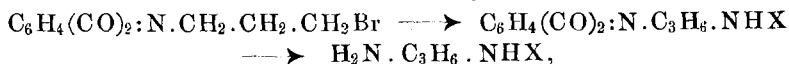
Es scheint, dass durch Anlagerung von Wasser an Vinylamin die entsprechende Sauerstoffverbindung entstehen kann (vergl. diese Ber. 21, 1053).

447. Martin Fränkel: Ueber Trimethylen-*p*-tolylldiamin und γ -Jodpropylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. October.)

Zu den aromatisch-monosubstituirten Derivaten des Trimethylen-diamins, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHX$, führen zwei Wege: entweder setzt man γ -Brompropylphthalimid mit aromatischen Aminen um und spaltet aus dem entstandenen Product den Phthalylrest ab:



oder man unterwirft *N*-alphylierte Pyrazole der Reduction:



¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 24, 1114.