

Viel Zeit und Mühe haben wir auch darauf verwandt, die entbromten Grundverbindungen der Bromcarmine kennen zu lernen. Wir haben diese Verbindungen auch erhalten, sogar analysirt und in Derivate übergeführt; die ungünstige Beschaffenheit derselben — sie stellen farblose Harze dar — und Materialmangel haben aber bisher einen tieferen Einblick verhindert, sodass wir auch ihre Beschreibung einer späteren Mittheilung vorbehalten wollen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 18. L. Mamlock und B. Wolfenstein: Zur Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

Im Anschluss an die Untersuchung des Einen von uns über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidinbasen wurden Versuche in Aussicht gestellt, diese Reaction auch auf die Fettamine zu übertragen. Wir sehen uns jetzt zu einer kurzen Mittheilung der von uns nach dieser Richtung hin erzielten Resultate veranlasst, um unsere Arbeit ungestört fortführen zu können<sup>1)</sup>.

#### Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Dipropylamin: Bildung von Dipropylhydroxylamin.

Dipropylamin (60 g) wurde mit einem kleinen Ueberschuss der molekularen Menge von Wasserstoffsuperoxyd (1100 ccm einer 2.5-procentigen Lösung) angesetzt, die Lösung nach völligem Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds mit Salzsäure neutralisirt und im Vacuum stark eingengt. Die concentrirte Lösung, die das salzsaure Salz der oxydirten Base enthielt, wurde mit Kalilauge zerlegt und das sich abscheidende Oel nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vacuum (30 mm) destillirt. Hierbei ging zunächst unverändertes Dipropylamin über; dann destillierte von 68—74° eine Substanz, die in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse erstarrte; bei nochmaligem Fractioniren sott dieselbe zwischen 72—74°. Ausbeute: 40 pCt. der Theorie,

Der Körper erwies sich als Dipropylhydroxylamin.

0.2415 g Subst.: 0.5443 g CO<sub>2</sub>, 0.2783 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> N. OH. Ber. C 61.5, H 12.8.

Gef. » 61.5, » 12.8.

<sup>1)</sup> Die HHrn. Dunstan und Goulding (Journ Chem. Soc. 75, 1004) haben trotz meiner Mittheilung (Diese Berichte 32, 688), dass ich die obige Reaction weiter bearbeite, ganz analoge Versuche vorgenommen. W.

Dipropylhydroxylamin,  $(C_3H_7)_2N.OH$ , ist ein weisser krystallinischer, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Körper von alkalischer Reaction und angenehm würzigem Geruch. Entsprechend seinem Hydroxylamin-Charakter reducirt es Fehling'sche Lösung, Kupferacetat und Silberlösung. Auffallender Weise röthet es fuchsin-schweflige Säure. Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure wird es quantitativ in Dipropylamin zurückverwandelt, das als bromwasserstoffsäures Salz zur Analyse gelangte.

0.2438 g Sbst.: 0.2522 g AgBr.

$(C_3H_7)_2NH.HBr$ . Ber. Br 43.95. Gef. Br 44.02.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Dipropylhydroxylamin: Bildung von Dipropylsulfaminsäure.

Auch in dem Verhalten gegen schweflige Säure zeigt sich die Hydroxylamin-Natur der vorliegenden Verbindung: wie das Hydroxylamin mit schwefliger Säure Sulfaminsäure bildet, so entsteht hier das entsprechende Alkylderivat, die Dipropylsulfaminsäure.

Dipropylhydroxylamin wurde mit der molekularen Menge einer 33-procentigen Natriumbisulfittlösung versetzt und die momentan gebildete Säure durch concentrirte Salzsäure als weisse Krystallmasse ausgefällt. Schmp.  $135^{\circ}$  nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin.

0.2708 g Sbst.: 0.3950 g  $CO_2$ , 0.2077 g  $H_2O$ . — 0.1776 g Sbst.: 0.2306 g  $BaSO_4$ .

$(C_3H_7)_2N.SO_3H$ . Ber. C 39.8, H 8.3, S 17.7.

Gef. » 39.8, » 8.5, » 17.8.

Die Dipropylsulfaminsäure röthet Lakmuspapier; sie enthält weder schweflige Säure, da sie keine Spur Jodstärkeblau entfärbt, noch Schwefelsäure, da mit Baryumchlorid keine Fällung entsteht.

Von den bisher bekannten Sulfaminsäuren ist nach dieser Reaction nur die Piperidinsulfosäure<sup>1)</sup> dargestellt worden. Die wenigen, der Fettreihe angehörenden Glieder, wurden durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die salzsauren Amine<sup>2)</sup>, oder von Schwefelsäureanhydrid auf die Amine<sup>3)</sup> erhalten.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Tripropylamin: Bildung von Tripropylaminoxid.

Tripropylamin (30 g) wurde mit Wasserstoffsperoxyd (320 ccm, 3 pCt.) und der zur Lösung erforderlichen Menge Aceton angesetzt. Nach beendigter Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds wurde die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt und eine geringe Menge unveränderten Tripropylamins durch Ausäthern entfernt. Sodann wurde die gebildete oxydirte Base von den anorganischen Verun-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2991.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 222, 129.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 1265.

reinigungen des Wasserstoffsperoxyds durch Chloroform-Extraction getrennt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterblieb das Tripropylaminoxid in fast quantitativer Ausbeute als ein im Exsiccator krystallinisch erstarrender, an der Luft leicht zerfliesslicher Körper von basischen Eigenschaften.

Die halogenwasserstoffsauren Salze sind hygroskopisch. Das gut krystallisirte Pikrat (Schmp. 130°) wurde analysirt:

0.2778 g Sbst.: 0.4689 g CO<sub>2</sub>, 0.1639 g H<sub>2</sub>O. — 0.1389 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 758 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 46.4, H 6.2, N 14.4.

Gef. » 46.0, » 6.5, » 14.4.

Um die Art der Bindung des Sauerstoffatoms im Tripropylaminoxid kennen zu lernen, untersuchten wir sein Verhalten beim Erhitzen, in der Erwartung, dass die dabei eventuell auftretenden Zersetzungsproducte uns den gewünschten Aufschluss geben würden.

Unter der Einwirkung der Hitze spielten sich neben einander zwei Reactionen ab; einerseits der Zerfall in Dipropylhydroxylamin und Propylen, das durch Brom absorbirt und als Propylenbromid (Sdp. 141°) analysirt wurde:

0.1862 g Sbst.: 0.3477 g AgBr.

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 79.20. Gef. Br 79.46;

andererseits findet Rückbildung von Tripropylamin statt. Dieses gelangte als Pikrat zur Analyse:

0.1819 g Sbst.: 0.3212 g CO<sub>2</sub>, 0.1140 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 48.4, H 6.5.

Gef. » 48.2, » 6.9.

Beim Erhitzen im Vacuum tritt dieser letztere Zerfall vollständig zurück, indem das Tripropylaminoxid glatt in Propylen und Dipropylhydroxylamin übergeht.

Analyse des gebildeten Dipropylhydroxylamins:

0.2568 g Sbst.: 0.5773 g CO<sub>2</sub>, 0.2955 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N.OH. Ber. C 61.5, H 12.8.

Gef. » 61.3, » 12.8.

Das gebildete Propylen wurde bei diesem im Vacuum vorgenommenen Versuch nicht besonders identificirt.

Diese Reaction, die Ueberführung des Tripropylaminoxids in Dipropylhydroxylamin, ist von gewissem Interesse; denn sie schliesst — da das Dipropylhydroxylamin bei der Reduction leicht in Dipropylamin übergeht — den Abbau eines tertiären, aliphatischen Amins zu einem secundären in sich.

Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.