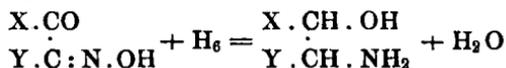


457. **Eduard Strauss: Ueber Aminopropanol-(2.1) und Aminobutanol-(2.3).**

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 6. October.)

Zur Darstellung der beiden in der Ueberschrift genannten Aminoalkohole diene ein Verfahren, welches inzwischen auch von E. Jaenecke¹⁾ benutzt worden ist und darin besteht, dass man Isonitrosoketone gemäss der Gleichung



mittels Natriumamalgams in saurer Lösung reducirt, wobei nachweislich intermediär die zugehörigen Aminoketone auftreten.

I. Aminopropanol (= Aminoisopropylalkohol),
 $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{NH}_2$.

Man kennt diese Base bisher nur in einigen Derivaten, z. B. als Benzoylverbindung²⁾. Ich habe daher versucht, die Base selber zu isoliren und bin dabei folgendermaassen verfahren.

10 g Isonitrosoaceton wurden in Wasser gelöst und unter starker Eiskühlung und stetigem Turbiniren mit 5-procentigem Natriumamalgam versetzt, wobei man für stets saure Reaction Sorge trug. Nachdem etwa 200—300 g Natriumamalgam in Portionen von je 50 g, zugleich mit der berechneten Menge Salzsäure, eingetragen worden waren, zeigte sich, dass die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung bereits in der Kälte reducirt, also nunmehr Amidoaceton enthielt. Bei weiterem Zusatze von Amalgam und Säure wurde die Reduktionskraft immer schwächer und erlosch schliesslich ganz, als etwa 650 g Natrium-Amalgam verbraucht waren.

Die Flüssigkeit, ca. $\frac{1}{2}$ L, wurde jetzt zur Trockne verdampft. Um das Hydrochlorat der Base von der Hauptmenge des Kochsalzes zu befreien, wusch ich die Salzmasse mit ca. 200 ccm eiskalten Wassers aus; die abgesogene braune Lösung wurde aus einer Kupferretorte mit Kali destillirt. Das Destillat, welches viel Ammoniak enthielt, sättigte ich mit Salzsäure und dampfte es ein. Die dunkelbraune restirende Flüssigkeit gab mit festem Alkali eine dickflüssige Base, deren Hauptantheil zwischen 156° und 158° bei 758 mm übergang. Es gelang nicht, die Base völlig wasserfrei zu erhalten. Der folgende Trockenversuch ergab das relativ beste Resultat. Die Fraction zwischen 140 und 155° wurde zuerst etwa $\frac{1}{2}$ Stunde über trockenem Baryumoxyd sehr vorsichtig erwärmt; dabei stieg die

¹⁾ Diese Berichte 32, 1095.

²⁾ Ph. Hirsch, diese Berichte 23, 970.

Temperatur langsam von Grad zu Grad bis 156^o 1). Jetzt wurde die Flamme verstärkt und die Destillation ausgeführt. Plötzlich jedoch begann der Baryt zu erglühen und der im Siedekolben noch befindliche Rest der Base verbrannte.

In Folge des Wassergehaltes des freien Aminoisopropylalkohols gab die Analyse nach vielen Versuchen nur annähernde Zahlen:

0.1528 g Sbst.: 0.2576 g CO₂, 0.1770 g H₂O. — 0.2054 g Sbst.: 35 ccm N (23^o, 766 mm).

C₃H₉NO. Ber. C 48.0, H 12.0, N 18.66.

Gef. » 45.9, » 12.8, » 18.70.

Dass aber thatsächlich das gewünschte Oxyamin vorlag, wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes und der weiter unten beschriebenen Derivate bewiesen.

1 g Hydrochlorat der Base wurde in absol. Alkohol mit 10 g 20-procentiger, ebenfalls alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäurelösung versetzt. Die Mischung erstarrte zu einer gelben Krystallmasse, welche auf Thon abgesaugt, in sehr wenig kaltem Wasser gelöst und nach der Filtration mit warmem absol. Alkohol versetzt wurde. Beim Erkalten krystallisirte das Platinsalz, (C₃H₉NO)₂.H₂PtCl₆, in gelben Blättchen vom Schmp. 200^o.

0.2420 g Sbst.: 0.0836 g Pt. — 0.1957 g Sbst.: 0.0945 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.2992 g Sbst.: 14.7 ccm N (23^o, 761 mm).

C₆H₂₀N₂O₂PtCl₆. Ber. C 12.88, H 3.58, N 5.0, Pt 34.77.

Gef. » 13.10, » 3.90, » 5.5, » 35.54.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen der freien Base und Phenylsenföls erwärmte sich von selbst und es entstand eine weisse Masse, welche nach einiger Zeit zu harten Krystallen erstarrte. Der so gebildete β-Oxypropylphenylthioharnstoff, C₃H₇O.NH.CS.NH.C₆H₅, schoss aus Toluol in Nadeln vom Schmp. 106.5^o an.

0.1932 g Sbst.: 0.2191 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄ON₂S. Ber. S 15.24. Gef. S 15.57.

Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100^o ging das Oxypropylamin, wie erwartet, in das von Gabriel und Weiner²⁾ dargestellte β-Brompropylaminbromhydrat über.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass Versuche, durch Addition von Wasser an Allylamin (durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder syrupöser Phosphorsäure) den Aminoisopropylalkohol zu erhalten, misslangen.

¹⁾ In einer soeben veröffentlichten Abhandlung über Aminoalkohole (Bull. Acad. Roy. Belg. 1900, 591) theilt L. Henry aus einer Untersuchung seines Schülers Peeters mit, dass die Base CH₃.CH(OH).C.H₂.NH₂ (Isopropanolamin) durch Reduction des Nitroisopropanols entsteht und bei 160^o (Quecksilbersäule ganz im Dampf) unter 750 mm Druck siedet.

²⁾ Diese Berichte 21, 2675.

II. 2-Amino-3-butanol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$.

Das Ausgangsmaterial, Methyläthylisonitrosoketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{OH}$, stellte ich nach der von V. Meyer und Zueblin angegebenen Methode dar und unterwarf es demselben Prozesse und derselben Aufarbeitung, wie sie im vorangehenden Versuche beschrieben sind. Der Siedepunkt der Hauptfraction der neuen Base liegt zwischen 155° und 158° . Es war mir ebenso wenig wie beim Aminoisopropylalkohol möglich, ein ganz reines Product zu gewinnen, wie die folgenden Analysen ersehen lassen:

0.2084 g Sbst.: 0.3969 g CO_2 , 0.2309 g H_2O . — 0.3104 g Sbst.: 44.4 ccm N (22° , 754 mm).

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. C 53.93, H 12.55, N 15.73.

Gef. » 51.9, » 12.3, » 16.07.

Das Platinsalz, $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, wurde wie dasjenige der ersten Base bereitet und krystallisirte in orangefarbenen Blättchen vom Schmp. 185° .

0.3232 g Sbst.: 0.1074 g Pt. — 0.1888 g Sbst.: 0.1138 g CO_2 , 0.0773 g H_2O . — 0.1340 g Sbst.: 5.5 ccm N (18° , 757 mm).

$(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 33.1, C 16.3, H 4.41, N 4.75.

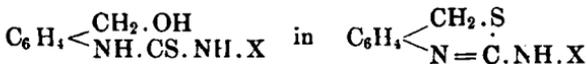
Gef. » 33.2, » 16.4, » 4.54, » 4.9.

Der β -Oxybutylphenylthioharnstoff, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht aus der freien Base und Phenylsenföhl unter freiwilliger Wärmeentwicklung, und der erhaltene weisse Syrup wird erst nach langem Stehen unter einer Xylolschicht fest. Umkrystallisirt bildet er weisse, harte Nadeln vom Schmp. $76-78^\circ$.

0.1591 g Sbst.: 17.2 ccm N (18° , 752 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.35.

Nach einer von Soedermann¹⁾ gemachten Beobachtung, die Paal und Vanvolxem²⁾ aufgeklärt haben, können Oxyalkylharnstoffe durch die Einwirkung von Bromwasserstoff in ringförmige Verbindungen verwandelt werden, die ein Mol. Wasser weniger als das Ausgangsmaterial enthalten; so geht der Thioharnstoff



über.

Auch mit dem eben geschilderten Thioharnstoff lässt sich eine derartige Umsetzung vornehmen, und zwar unter folgenden Bedingungen: Oxybutylphenylthioharnstoff wird mit starker (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure im Rohre 4 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct verdünnt man mit Wasser und versetzt es mit Natronlauge, wobei eine Base ausfällt. Dieselbe kann mit Aether

¹⁾ Diese Berichte 27, 1897.

²⁾ Diese Berichte 28, 2413.

extrahirt und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Sie besitzt den Schmp. 114° und krystallisirt in Nadelchen.

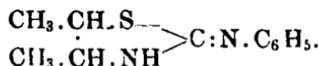
Der Körper zeigt die erwartete Zusammensetzung $C_{11}H_{14}N_2S$:

0.1844 g Sbst.: 0.2096 g $BaSO_4$. — 0.1642 g Sbst.: 20 ccm N (21° ; 762 mm).

$C_{11}H_{14}N_2S$. Ber. S 15.53, N 13.59.

Gef. » 15.61, » 13.88,

und ist demnach *N*-Phenylbutylen- ψ -thioharnstoff,



Zur weiteren Charakterisirung der Substanz — sie ist eine Base wurde ein Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2S$, $C_6H_3N_3O_7$, hergestellt, das in hellgelben Nadeln aus Wasser krystallisirt und bei 186° schmilzt.

0.0918 g Sbst.: 13 ccm N (20° , 757 mm).

$C_{17}H_{17}N_5O_7S$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.01.

In der Reihe der Halogenbutylamine kennt man bisher nur das β -, das γ - und das δ -Chlorbutylamin, sowie das β -Brombutylamin, die sämmtlich Derivate des *n*-Butylamins mit endständiger Amidogruppe sind¹⁾. Das von mir dargestellte Oxyamin musste durch Austausch des Hydroxyls gegen Brom ein secundäres Bromamin, d. h.

2-Amino-3-brombutan, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$,

liefern. Zu dem Ende wurde 2.3-Aminooxybutan mit rauchendem Bromwasserstoff etwa 8 Stunden auf 100° im Rohr erhitzt und dann das Ganze eingedampft. Es hinterblieb das Bromhydrat der bromirten Base als Syrup, aus dem das schwer lösliche Pikrat, $C_4H_{10}BrN$, $C_6H_3N_3O_7$, bereitet wurde. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln und schmilzt zwischen 165° und 166° .

0.1875 g Sbst.: 0.0942 g AgBr. — 0.1577 g Sbst.: 20.5 ccm N (21° , 761 mm).

$C_{10}H_{13}N_4O_7Br$. Ber. Br 20.99, N 14.69.

Gef. » 21.39, » 14.81.

Umsetzungen des 2-Amino-3-brombutans. Da die neue Base Halogen und Amid an benachbarten Kohlenstoff-Atomen enthält, zeigt sie, wie erwartet, die Umsetzungen, die auch an β -Brombutylamin beobachtet worden sind.

1. $\frac{1}{2}$ g des Bromhydrats wurde mit 0.2 g Rhodankalium in wässriger Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und dann noch eine Stunde auf 110° weiter erhitzt. Die Salzmasse extrahirte ich nun mit Alkohol, verdampfte das Lösungsmittel wieder und versetzte den dabei verbliebenen Rückstand mit Kalilauge, wobei sich die neue Base als Emulsion abschied. Sie wurde durch Aus-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3232; 28, 3113, 3115, 3120.

schütteln mit Benzol der alkoholischen Flüssigkeit entzogen und blieb beim Verdampfen des Lösungsmittels als braungefärbtes Oel zurück, welches im Hinblick auf die Analysen des Pikrats und Chloroplatinats aus dem erwarteten



bestand.

Das Pikrat, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, krystallisirt in Prismen und zeigt den Schmp. $199-200^\circ$, das Chloroplatinat, $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, aus Alkohol in Tafelchen krystallisirend, schmilzt bei 195° , und zwar unter Zersetzung, nachdem es bei 188° zu sintern begonnen hat.

0.1625 g Subst.: 27.5 ccm N (18° , 754 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_7\text{S}$. Ber. N 19.5. Gef. N 19.38.

0.1231 g Subst.: 0.0364 g Pt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NS}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 29.3. Gef. Pt 29.57.

Zur Gewinnung des



versetzte ich das 2-Amino-3-brom-butanbromhydrat in wässriger Lösung mit Benzoylchlorid, fügte unter starker Kühlung 2 Mol.-Gew. Kalilauge hinzu und schüttelte das Gemisch heftig etwa eine halbe Stunde lang. Nach abermaligem Zusatze von 1 Mol.-Gew. Kalilauge erhitze ich die Flüssigkeit, in welcher ein öliges Reactionsproduct — offenbar die Benzoylverbindung der bromirten Base — schwamm, auf dem Wasserbade und destillirte sie schliesslich so lange mit Wasserdampf, als noch Oeltropfen übergingen. Das gelbliche Oel wurde mit Aether ausgezogen. Seine Menge war nur gering; es wurde daher zur Analyse in folgende Salze verwandelt:

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, fällt in Blättchen vom Schmp. 193.5° aus.

0.1572 g Subst.: 0.040 g Pt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 25.56. Gef. Pt 25.4.

Das Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, bildet Nadelchen vom Schmp. 133° .

0.1831 g Subst.: 23 ccm N (19° , 750 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$. Ber. N 13.86. Gef. N 14.24.



bildet sich wie folgt: 3 g des Brombutylaminbromhydrats wurden mit einem kleinen Ueberschusse von Thiobenzamid im Glycerinbade langsam, schliesslich auf 175° erhitzt, bis nach etwa einer Stunde das

Schäumen vorüber war. Hierauf wurde die Reaktionsmasse in verdünnter Salzsäure aufgelöst und flüchtige Verunreinigungen mit Wasserdampf abgeblasen. Danach übersättigte ich die Flüssigkeit mit Natronlauge und trieb mit Wasserdampf die Base ab. Mit Aether ausgezogen, ist sie ein hellgelbes Oel (1.2 g).

Ihr Platinsalz, $(C_{11}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$, fällt aus warmer, wässriger Lösung in hellröthlichen Nadeln aus und schmilzt zwischen 179° und 180° unter Zersetzung.

0.1686 g Sbst.: 0.0423 g Pt.

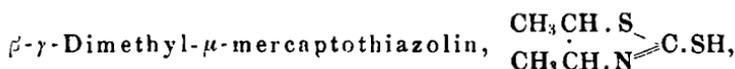
$C_{22}H_{26}N_2S_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.74. Gef. Pt 25.08.

Das Pikrat, $C_{11}H_{13}NS \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt in feinen, gelben Blättchen aus und schmilzt nach vorherigem Sintern zwischen 164° und 165° .

0.1050 g Sbst.: 12.3 ccm N (21° , 756 mm).

$C_{17}H_{16}N_4O_7S$. Ber. N 12.85. Gef. N 13.25.

Zur Darstellung von



verfährt man wie folgt: 1 Mol.-Gew. des Bromhydrats der bromirten Base wurde in 2 Mol.-Gew. 10-procentiger Kalilauge unter Kühlung aufgelöst und zu dieser Lösung 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff unter starkem Schütteln hinzugefügt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln verdampfte ich die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne und fügte kaltes Wasser hinzu, wobei die gesuchte Substanz hinterblieb. Sie wurde in warmer Kalilauge gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salmiaklösung versetzt; dabei entstand sofort eine milchige Trübung, welche bei leichtem Reiben zu schönen Nadelchen erstarrte. Ausbeute: 0.2 g. Der Körper, welcher sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren lässt, sintert bei 53° und schmilzt bei 58° .

0.1121 g Sbst.: 10 ccm N (23° , 755 mm). — 0.112 g Sbst.: 0.3570 g $BaSO_4$.

$C_5H_9NS_2$. Ber. N 9.52, S 43.53.

Gef. » 9.9, » 43.7.

Meine Absicht, das Thiazolin oder das Mercaptothiazolin durch Oxydation in ein Dimethyltaurin überzuführen, konnte ich aus Mangel an Material nicht ausführen.