

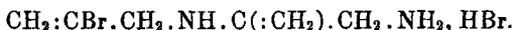
129. Emil Abderhalden und Max Paquin: Neue Derivate des α -Amino- β,γ -dibrom-propans und über eine neue Base C_2H_3N .

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 16. Februar 1920.)

Schön Henry¹⁾ beobachtete, daß α -Amino- β,γ -dibrom-propan (β,γ -Dibrom-*n*-propylamin) beim Trocknen über Schwefelsäure sich zu einem Harz zersetzt, aus dem das ursprüngliche Produkt nicht mehr zurückerhalten werden konnte.

Aber auch in verdünnter ätherischer Lösung, welche möglichst wasserfrei ist, zersetzt sich die Base, indem sich schöne, nadelförmige Prismen abscheiden. Ähnliches beobachtete Paal²⁾ beim β -Bromallylamin. Er hält die gebildete Substanz für das Bromhydrat des Kondensationsproduktes aus 2 Mol. Amin:



Der abgeschiedene krystallinische Körper aus der verdünnten Amino-dibrom-propan-Lösung ist jedoch keineswegs ein Kondensationsprodukt, sondern er hat die Zusammensetzung $C_2H_3Br_2N, HBr$.

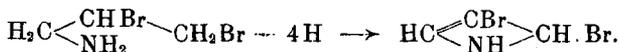
Er hat den Schmp. 164°. Die auf andere Weise erhaltene Verbindung schmilzt jedoch bei 170°. Es sprechen alle Anzeichen dafür, daß dieses der richtige Schmelzpunkt ist.

Der Schmelzpunkt sowie der Bromgehalt stimmen genau überein mit dem von Paal³⁾ beschriebenen Bromhydrat des Amino-dibrom-propans. Auch das erwähnte auffallende Krystallisationsvermögen und die rhombische Krystallform treffen bei unserer Substanz zu. Da Paal zur Charakterisierung seines Bromhydrats allein eine Halogenbestimmung ausgeführt hat, erscheint es möglich, daß er gar nicht das bromwasserstoffsäure Amino-dibrom-propan, sondern unsere Substanz in Händen gehabt hat.

Da die Substanz mit Benzolsulfochlorid ein unlösliches Sulfamid bildet, liegt mit großer Wahrscheinlichkeit ein sekundäres Amin

¹⁾ B. 8, 399 [1875]. ²⁾ B. 21, 3191 [1888]. ³⁾ B. 22, 3073 [1889].

vor. Die Verbindung gibt ferner weder die Isonitril-Reaktion, noch mit Metaphosphorsäure eine unlösliche Verbindung, so daß ein primäres Amin ausgeschlossen erscheint. Ferrocyanalkalium ergibt ebenfalls keine unlösliche Verbindung; es kommt somit auch kein tertiäres Amin in Frage. Man könnte unter andern Möglichkeiten auf Grund dieser Feststellungen z. B. an folgende Konstitution denken:



Zur Charakterisierung unserer neuen Base $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}$ haben wir davon das Sulfat, Nitrat, Formiat, Oxalat und Pikrat, sowie die Benzoylverbindung hergestellt. Ferner haben wir ein Monomethylderivat von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$, HBr erhalten, welches ebenfalls für die Iminoformel spricht. Mit Schwefelkohlenstoff endlich bildet die Base eine charakteristische Verbindung, deren Zusammensetzung und Konstitution wir aus Mangel an Material zunächst noch nicht feststellen konnten.

Wird die Base bei Gegenwart von Platin oder Palladium mit Wasserstoff behandelt, so beobachtet man lebhaftes Absorption. Es bildet sich neben freiem Bromwasserstoff das Bromhydrat der Base $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}$, und zwar werden auf 1 Mol. Base 2 Atome Wasserstoff aufgenommen.

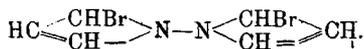
Daß bei dieser Umsetzung nicht eine einfache Hydrierung vor sich gegangen ist, sondern eine tieferegreifende Reaktion, ergibt sich daraus, daß Salze der Base $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}$ unter keinerlei Bedingungen Wasserstoff aufnehmen.

Die freie Base $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}$ ist ebenfalls ein zersetzlicher Körper. In ätherischer Lösung scheidet sie schon nach wenigen Tagen reichlich Krystalle ab, welche sich als identisch mit dem Bromhydrat $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{N} \cdot \text{HBr}$ erweisen. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch vollständig ungeklärt.

Wird das Bromhydrat mit konz. Salpetersäure erhitzt, so entsteht durch Oxydation reine Oxalsäure.

Aus der verdünnten ätherischen Lösung des Amino-dibrom-propans scheidet sich neben den schönen Krystallen ein amorpher, gelber Körper ab, und zwar wächst die Menge desselben mit dem Wassergehalt der ätherischen Lösung. Die Substanz zeichnet sich durch ihre Unlöslichkeit in allen Reagenzien aus. Ihre empirische Zusammensetzung ergibt sich als $[\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}]_x$.

Die Konstitution der Verbindung könnte z. B. die folgende sein:



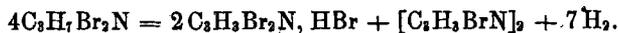
Das tertiäre N-Atom wird durch die Ferrocyanalkalium-Reaktion des oxydierten Körpers (siehe weiter unten) angezeigt. Diese Konstitution erklärt auch bis zu einem gewissen Grade die Reaktionsunfähigkeit der Verbindung

$\{C_3H_3NBr\}_2$, insbesondere auch die Beobachtung, daß keine Salze mit Säuren erhalten werden konnten. Endlich spricht auch die gelbe Farbe für diese Struktur.

Durch Bromwasser oder durch Luftwirkung auf die feuchte Substanz oxydiert sie sich zu einem wasserlöslichen Produkt. Da aus der wäßrigen Lösung Ferrocyanalkium eine unlösliche Verbindung ausfällt, ist das Vorhandensein eines tertiären N-Atoms sehr wahrscheinlich.

Von verdünnter Permanganatlösung wird die Substanz $[C_3H_3NBr]_2$ unter starker Erwärmung heftig angegriffen.

Der Selbstersetzung des α -Amino- β,γ -dibrom-propans liegt ein sehr merkwürdiger Reaktionsmechanismus zu grunde. Die ätherische Lösung reagiert selbst bei monatelangem Stehen immer alkalisch, daher kann freier Bromwasserstoff nicht vorhanden sein. Aus der Lösung perlen, besonders wenn dieselbe bei etwas wärmerer Temperatur gehalten wird, ständig Gasblasen auf, welche sich als Wasserstoff erweisen. Die Selbstersetzung erfolgt daher unter Freiwerden von Wasserstoff und kann folgendermaßen aufgefaßt werden:



Immerhin ist das Freiwerden so großer Mengen Wasserstoff erstaunlich.

Dampft man die verdünnte ätherische Lösung des Amino-dibrom-propans ziemlich stark ein, so zersetzt sich das Amin mit großer Heftigkeit, und es hinterbleibt eine dunkel-rothbraune Schmiere. Aus der wäßrigen Lösung derselben, welche durch freie Bromwasserstoffsäure intensiv sauer reagiert, fallen Pikrinsäure, Schwefelsäure, Natronlauge, Ammoniak, Sublimat, Kaliumbichromat und Ferrocyanalkium dieselben Niederschläge wie aus der Lösung des Oxydationsproduktes von $[C_3H_3BrN]_2$. Es muß demnach in der Lösung des Zersetzungsproduktes dieselbe oxydierte Verbindung enthalten sein.

Aus der wäßrigen Lösung fällen Alkohol-Aceton eine weiß-graue hygroskopische Substanz. Dieselbe konnte nicht näher untersucht werden, da ihre Reingewinnung Schwierigkeiten bereitete. Sie enthält etwa 10% N und 57.5% Br. Mit siedendem Isovaleraldehyd verbindet sie sich unter Wasserabspaltung zu einem Öl, welches einen allmählich steigenden Siedepunkt (130—185°) hat. Es liegen anscheinend Gemische vor, welche nicht näher untersucht wurden. Es wurde festgestellt, daß in den niedrigsiedenden Bestandteilen bedeutend mehr Brom enthalten ist, als in den höhersiedenden.

Seltsame Verbindungen gehen die Zersetzungsprodukte des Amino-dibrom-propans mit Aceton ein. Gibt man bei Beginn der stürmischen Zersetzung des Amino-dibrom-propans in konz. ätherischer Lösung Aceton in reichlicher Menge hinzu, so verläuft die Zersetzung unter Bildung von krystallisierenden Substanzen.

Es scheiden sich zwei Körper ab, die Verbindungen mit Aceton darstellen und bei 198° und 168° schmelzen.

Die neue Substanz, welche bei 198° schmilzt, hat die Zusammensetzung $C_6H_5Br_2N, HBr$. Sie entsteht auch, wenn $C_3H_3Br_2N, HBr$ mit Aceton behandelt wird. Beim Behandeln mit Natronlauge und bei der Oxydation mit Bromwasser verwandelt sie sich wieder in Derivate der Base $C_3H_3Br_2N$ zurück.

Der Reaktionsmechanismus bei der Bildung der Verbindung $C_6H_5Br_2N, HBr$ aus $C_3H_3Br_2N, HBr$ und Aceton ist noch ganz ungeklärt. Wenn man annehmen würde, daß aus dem Aceton unter Wasserbildung und Wasserstoff-Austritt sich der Rest >CH.CH:C< oder .CH:C:CH. bildet, und dieser sich an die Doppelbindung des Mols $HC \begin{array}{l} \text{CBr} \\ \text{N(HBr)} \end{array} \text{>CH.Br}$ angliedern würde unter Aufhebung derselben, so wäre durchaus unverständlich, warum das freiwerdende Wasserstoff-Molekül nicht an eine Doppelbindung in dem als so stark ungesättigt erscheinenden Acetonrest tritt.

Auch ist ein Freiwerden von Wasserstoff bei der Reaktion noch keineswegs beobachtet worden. Endlich ist es erstaunlich, daß die Bildung der Verbindung $C_6H_5Br_2N, HBr$ mit so großer Leichtigkeit vor sich geht. (Sie fällt nämlich schon aus, wenn eine lauwarne, alkoholische, gesättigte Lösung von $C_3H_3Br_2N, HBr$ mit Aceton versetzt wird.)

Es ist nicht gelungen, alle hergestellten Salze der Base $C_3H_3Br_2N$ beim Behandeln mit Aceton in Derivate der Base $C_6H_5Br_2N$ zu verwandeln. Selbst das niedrig schmelzende Nitrat (75°) erhält man nach stundenlangem Kochen mit Aceton, in dem es sich sehr leicht löst, unverändert zurück. Allein das Formiat verbindet sich mit dem Aceton zu der Verbindung $C_3H_2.C_3H_3Br_2N, H.COOH$.

Auch bei der Rückverwandlung der Base $C_3H_2.C_3H_3Br_2N$ in die Verbindung $C_3H_3Br_2N$ ist es nicht gelungen, festzustellen, was aus dem abgespaltenen Rest C_3H_2 geworden ist. Derselbe wird, wie Versuche ergeben haben, sehr leicht abgespalten, und zwar derart, daß es selbst nicht möglich ist, die Base $C_3H_2.C_3H_3Br_2N$ in ätherischer Lösung zu erhalten. Wenn man nämlich eine wäßrige Lösung des Bromhydrats mit Natronlauge und Äther ausschüttelt und die trockne ätherische Lösung mit Säuren fällt, so erhält man stets nur Salze der Base $C_3H_3Br_2N$.

Die zweite Substanz vom Schmp. 168° hat die Zusammensetzung $C_9H_5Br_2N, HBr$. Es ist nicht gelungen, aus $C_3H_3Br_2N, HBr$ oder aus $C_6H_5Br_2N, HBr$ durch Behandeln mit Aceton diese Verbindung herzustellen. Desgleichen war es nicht möglich, durch oxydativen Abbau daraus die Substanz $C_3H_3Br_2N, HBr$ zu gewinnen. Trotzdem erscheint es als sehr wahrscheinlich, daß auch dieser Verbindung die

Substanz $C_2H_3Br_2N$, HBr zu grunde liegt, indem diese anscheinend mit 2 Mol. Aceton reagiert hat.

Es ist bis jetzt noch nicht möglich, einen Reaktionsmechanismus bei der Bildung dieser Verbindung oder ihre Konstitution anzugeben. Jedenfalls ist ein tertiäres N-Atom anzunehmen, da die Verbindung von Benzolsulfochlorid nicht angegriffen wird.

An Derivaten wurde das Oxalat sowie das Nitrat näher untersucht, welche sich auch als Salze der Base $C_9H_5Br_2N$ erweisen. Werden diese Salze mit konz. Salpetersäure oxydiert, so hinterbleibt reine Oxalsäure

Aus der ätherischen Lösung der freien Base $C_9H_5Br_2N$ setzen sich im Laufe einiger Tage schöne glänzende Blättchen ab, welche sich als das Bromhydrat der Base erweisen.

Wird die Base in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium behandelt, so werden die Bromatome entzogen, und es entsteht die ätherische Lösung einer außerordentlich leicht zersetzlichen bromfreien Base. Selbst die stark verdünnte ätherische Lösung ist noch derart luftempfindlich, daß sie sich an der Luft schon nach 1—2 Minuten zersetzt. Diese halogenfreie Verbindung gibt charakteristische Verbindungen mit Quecksilberchlorid, Pikrinsäure und Salicylsäure.

Aber auch der Base $C_2H_3Br_2N$ läßt sich in ätherischer Lösung durch Natrium das Halogen entziehen. Es entsteht eine Lösung der Base C_2H_3N , welche durch das Oxalat, Pikrat und das mandelsaure Salz charakterisiert wurde.

Für die Verbindung C_2H_3N kommen 2 Konstitutionen in Betracht:



Die Salze, sowie die freie Base geben weder mit Benzolsulfochlorid noch mit Ferrocyankalium eine unlösliche Verbindung. Es liegt anscheinend in diesem Falle eine Ausnahme der Regel über die Reaktionen von sekundären und tertiären Aminen vor. Die Formel mit dem tertiären N-Atom erscheint jedoch als die wahrscheinlichere, obgleich es nicht gelungen ist, mit der Substanz Reaktionen auszuführen, welche für tertiäre Amine charakteristisch sind. Es müßte bei der Annahme der zweiten Formel gedacht werden, daß eine innere Umlagerung der ersten Verbindung mit dem sekundären N-Atom zu der zweiten mit dem tertiären N-Atom erfolgt sei, da erstere als primär entstanden gedacht werden müßte.

Die Base C_2H_3N ist sehr stark ungesättigt (erheblich stärker als $C_2H_3Br_2N$), läßt sich jedoch bei Gegenwart von Platin oder Palla-

dium auffallenderweise nicht hydrieren. Es wurden sowohl die freie Base als auch ihre sämtlichen hergestellten Salze mit Platinmohr, ferner mit kolloidalem Palladium und Palladium-Bariumsulfat zu hydrieren versucht. (Die letztgenannten Palladiumverbindungen wurden uns in freundlichster Weise von Hrn. Geheimrat C. Paal zur Verfügung gestellt.) Bei wiederholten Versuchen konnte jedoch unter den verschiedensten Bedingungen keine Hydrierung erzielt werden.

Es gelingt jedoch mit Leichtigkeit, aus der Base C_3H_3N Derivate der Base $C_3H_2Br_2N$ zurückzugewinnen, wodurch bewiesen wird, daß beim Dehalogenieren die Struktur des Moleküls erhalten geblieben ist. So z. B. konnte aus der Base C_3H_3N das Bromhydrat $C_3H_2Br_2N, HBr$ und aus dem Oxalat $C_3H_3N, [COOH]_2$ durch Bromieren die Verbindung $C_3H_2Br_2N, [COOH]_2$ erhalten werden.

Obwohl es bisher nicht geglückt ist, die beobachteten Reaktionen vollständig aufzuklären und für die Konstitution der gewonnenen Körper zwingende Beweise beizubringen, teilen wir die gemachten Feststellungen mit, weil sie uns durch die mehrfach wiederholten Analysen der Verbindungen selbst und ihrer Derivate genügend gestützt erscheinen. Weitere Untersuchungen, die zurzeit aus äußeren Gründen unmöglich sind¹⁾, müssen größere Klarheit schaffen.

Versuche.

Zersetzung des α -Amino- β, γ -dibrom-propans in ätherischer Lösung:

Darstellung des Bromhydrats $C_3H_2Br_2N, HBr$.

Amino-dibrom-propan wurde nach dem Verfahren von Abderhalden und Eichwald gewonnen. 2000 g dieser Substanz werden in möglichst wenig Wasser gelöst und im Scheidetrichter unter Zugabe von kleinen Portionen 40-proz. Natronlauge mit etwa 4 l Äther ausgeschüttelt.

Da eine gründliche und schnelle Trocknung des Äthers Vorbedingung zum Gelingen des Versuches ist, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Man gibt ein aus gleichen Teilen bestehendes Gemisch von feingepulvertem wasserfreiem (frisch geglühtem) Natriumsulfat und gepulvertem Natriumhydrat zu der Lösung und schüttelt dieselbe 3 Stdn. auf der Maschine. Hierbei ist Sorge zu tragen, daß das Pulver sich nicht zusammenklumpt. Falls dieses bei sehr feuchtem Äther doch nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. erfolgen sollte, wird die ätherische Lösung abgossen und mit einer neuen Portion des pulverförmigen

¹⁾ Dies ist die Ursache, weshalb die Mitteilung der gemachten Beobachtungen erfolgt, obwohl bestimmte Schlußfolgerungen noch nicht möglich sind.

Gemisches weiter geschüttelt. Um die letzten Spuren Feuchtigkeit aus dem Äther zu entfernen, wird derselbe durch etwa $1\frac{1}{2}$ m lange und $1\frac{1}{2}$ cm weite Glasröhren, welche mit Glaswolle und dem oben bezeichneten Trocknungsgemisch beschickt sind, langsam hindurchgesaugt. Der ganze Trocknungsprozeß darf nicht länger als 5 Stdn. dauern und darf auch nicht unterbrochen werden.

Die so getrocknete ätherische Lösung des Amino-dibrom-propans wird in Erle'meyer-Kolben gefüllt, welche mit gut schließenden, mit Quecksilberventil versehenen Korkstopfen verschlossen werden. Die Kolben werden an einem warmen sonnigen Ort aufbewahrt. Nach 2—4 Tagen hat sich eine reichliche Menge von Prismen-Büscheln abgeschieden. Diese Krystalle bestehen aus dem reinen Salz $C_3H_5Br_2N$, HBr. Sie werden mit einem Spatel losgelöst, und die abgegossene ätherische Lösung wird wieder eingefüllt. Nach etwa 7 Tagen wird die neue Krystallisation entfernt. Da die Abscheidung immer langsamer vor sich geht, muß man nach jeder neuen Krystallgewinnung stets eine längere Zeit warten, als bei der vorausgegangenen. Die ersten Krystallisationen sind die reinsten, die späteren werden immer mehr verunreinigt mit der gelben unlöslichen Verbindung $[C_3H_5BrN]_2$. Je gründlicher das Wasser aus dem Äther herausgetrocknet ist, um so mehr reine Krystallfraktionen sind zu erhalten. Bei nur wenig getrocknetem Äther ist schon die erste Krystallabscheidung reichlich mit der gelben amorphen Verbindung durchsetzt.

Die Reingewinnung des Bromhydrats $C_3H_5Br_2N$, HBr wird dadurch erschwert, daß Spuren der gelben Verbindung beim Umkrystallisieren durch Oxydation löslich werden und dem auskrystallisierenden Salze außerordentlich hartnäckig anhaften. Selbst die achtfach umkrystallisierte Verbindung ist noch merklich verunreinigt.

Wir haben folgendermaßen ein Produkt erhalten, welches schon nach dem zweiten Umkrystallisieren aus Alkohol sehr rein ist: Das sehr fein pulverisierte Rohprodukt wird mit siedendem absolutem Alkohol übergossen, der kurz vorher über gebranntem Kalk unter Durchleiten eines Kohlensäure-Stromes destilliert wurde. Unter Einleiten von Kohlensäure wird unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade höchstens 15 Minuten bis dicht an der Siedetemperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf 35° wird dann rasch durch ein Kohlenfilter filtriert. Danach wird dann die Lösung im Vakuum auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens eingeengt. Die nach 3-tägigem Stehen im Eisschrank ausgeschiedenen Krystallkrusten werden dann mehrfach aus einem Gemisch von 4 Tln. Alkohol und 1 Tl. Essigester unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert.

Die Substanz schmilzt unzersetzt bei 164°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Essigester schwer und in Aceton sehr schwer löslich, wobei chemische Veränderung eintritt.

0.1626 g Sbst.: 0.0740 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 757 mm, 33-proz. KOH). — 0.2047 g Sbst.: 0.3910 g Ag Br.

C₃H₃Br₂N, HBr. Ber. C 12.29, H 1.37, N 4.78, Br 81.80.
Gef. » 12.41, » 1.42, » 4.98, » 81.29.

Darstellung von reinstem C₃H₃Br₂N, HBr aus C₆H₅Br₂N, HBr.

Wird in einer wäßrigen Lösung des Aceton-Produktes C₆H₅Br₂N, HBr durch Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen, so fällt Brom in Chloroform aus der getrockneten ätherischen Lösung das Bromhydrat der acetonfreien Base C₃H₃Br₂N. Schon in rohem Zustande schmilzt die Verbindung bei 167°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Essigester wird der Schmelzpunkt bei 170° mit beginnender Zersetzung konstant.

Die Analysenzahlen stimmen sehr genau auf das Bromhydrat und lassen erkennen, daß diese Darstellung die vollständig reine Verbindung liefert.

0.1564 g Sbst.: 0.0704 g CO₂, 0.0384 g H₂O. — 0.1618 g Sbst.: 6.65 ccm N (14°, 755 mm, 33-proz. KOH). — 0.1327 g Sbst.: 0.2549 g Ag Br.

C₃H₃Br₂N, HBr. Ber. C 12.29, H 1.37, N 4.78, Br 81.80.
Gef. » 12.28, » 1.36, » 4.80, » 81.75.

Ogleich das auf direktem Wege hergestellte Bromhydrat in reinem Zustande nur mit einem Schmp. von 164° erhalten werden konnte, muß angenommen werden, daß erst die über den Umweg der Aceton-Verbindung gewonnene Substanz vollständig rein ist und den richtigen Schmelzpunkt besitzt. Es wurde im Laufe der Untersuchungen noch mehrfach festgestellt, daß Salze der Base C₃H₃Br₂N, die aus der Aceton-Verbindung gewonnen wurden, einen höheren Schmelzpunkt haben, als die auf direktem Wege gewonnenen.

Die Selbstzersetzung des *α*-Amino-*β,γ*-dibrom-propans unter Wasserstoff-Entwicklung.

Zum Nachweis des bei der Selbstzersetzung des Amino-dibrom-propans in verdünnter ätherischer Lösung freiwerdenden Gases wurde ein bis oben gefüllter Erlenmeyer-Kolben durch einen gutschließenden Kork mit einer gebogenen Gasleitungsröhre verschlossen. Das Rohr mündet in eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Eudiometerröhre. Nach einigen Tagen hat sich ein erhebliches Gasvolumen angesammelt, welches sich durch seine Geruchslosigkeit und Brennbarkeit als Wasserstoff erweist.

Über die freie Base C₃H₃Br₂N.

Die Base C₃H₃Br₂N wird in derselben Weise wie das Amino-dibrom-propans gewonnen. Die ätherische Lösung wird sorgfältig mit

Magnesiumsulfat getrocknet. Läßt man diese einige Tage stehen, so scheidet sie Krystalle ab, welche sich als identisch mit dem Bromhydrat $C_3H_3Br_2N$, HBr erweisen.

Um die Base frei von Äther in reinem Zustande zu gewinnen, wurde nach Verdampfen desselben versucht, die Verbindung im Vakuum zu destillieren. Allein sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch bei hohem Vakuum zersetzt sie sich heftig bei einer Badtemperatur von 70—80° unter Ausstoßung von braunen Dämpfen. Nach der Zersetzung riecht der Rückstand stark fischartig.

Die ätherische Lösung der Base entfärbt eine wäßrige Permanganatlösung beim Schütteln in kurzer Zeit.

Weitere Salze der Base $C_3H_3Br_2N$.

Nitrat: $C_3H_3Br_2N, HNO_3$.

In eine verdünnte ätherische Lösung der Base wird unter lebhaftem Rühren langsam konz. Salpetersäure eingetropt. Es scheidet sich sofort das perlmutterglänzende Nitrat in Blättchen aus. Die Verbindung wird aus Chloroform mit wenig Alkohol umkrystallisiert und hat den Schmp. 76° mit beginnender Zersetzung. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, schwer löslich in Essigäther und Chloroform, unlöslich in Äther.

0.1694 g Sbst.: 0.0852 g CO_2 , 0.0519 g H_2O . — 0.1747 g Sbst.: 15.3 ccm N (16°, 755 mm, 33-proz. KOH). — 0.1936 g Sbst.: 0.2631 g AgBr.

$C_3H_3Br_2N, HNO_3$. Ber. C 13.05, H 1.45, N 10.15, Br 58.00.
Gef. » 13.72, » 1.70, » 10.13, » 57.83.

Sulfat: $(C_3H_3Br_2N)_2, H_2SO_4$.

In eine verdünnte ätherische Lösung der Base läßt man ein abgekühltes Gemisch von 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 4 Vol. absolutem Alkohol unter gutem Rühren und Kühlen eintropfen. Es scheidet sich sofort das Sulfat als feines, weißes Krystallpulver aus. Dasselbe wird aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert und zeigt den Schmp. 195° mit beginnender Zersetzung und Dunkelfärbung. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Chloroform, Essigäther, Benzol und Aceton sehr schwer löslich.

0.1647 g Sbst.: 0.0863 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.1705 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 766 mm, 33-proz. KOH). — 0.1739 g Sbst.: 0.2513 g AgBr.

$(C_3H_3Br_2N)_2, H_2SO_4$. Ber. C 13.75, H 1.53, N 5.35, Br 61.2.
Gef. » 14.29, » 1.65, » 5.51, » 61.5.

Formiat: $C_3H_3Br_2N, H.COOH$.

Zu einer verdünnten ätherischen Lösung der Base läßt man unter sehr lebhaftem Rühren ein Gemisch von Äther mit wasserfreier Ameisensäure in dünnem Strahle zulaufen. Das Formiat scheidet sich sofort in glänzenden Blättchen ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Aus Chloroform und wenig Alkohol krystallisiert die Verbindung in prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche mit beginnender Zersetzung bei 105° schmelzen.

Diese sind in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, in Essigäther und Chloroform schwer löslich, in Äther unlöslich.

0.1454 g Sbst.: 0.1040 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1725 g Sbst.: 8.75 ccm N (21°, 758 mm, 33-proz. KOH). — 0.1934 g Sbst.: 0.2810 g AgBr.

C₃H₃Br₂N, HCOOH. Ber. C 18.53, H 1.93, N 5.41, Br 61.78.
Gef. » 19.50, » 1.89, » 5.76, » 61.83.

Oxalat: C₂H₃Br₂N, [COOH]₂.

Zu einer verdünnten ätherischen Lösung der Base läßt man eine ätherische Oxalsäurelösung unter gutem Rühren einfließen. Das Oxalat scheidet sich sofort als feines Krystallpulver ab. Es wird aus viel Alkohol umkrystallisiert und hat dann den Schmp. 173° unter Zersetzung.

Die Verbindung ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Essigäther und Chloroform sehr schwer löslich.

0.1551 g Sbst.: 0.1157 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1491 g Sbst.: 6.3 ccm N (20°, 759 mm, 33-proz. KOH). — 0.0653 g Sbst.: 0.0796 g AgBr.

C₂H₃Br₂N, [COOH]₂. Ber. C 19.80, H 1.65, N 4.62, Br 52.30.
Gef. » 20.34, » 1.70, » 4.83, » 51.88.

Pikrat: C₃H₃Br₂N, C₆H₃N₃O₇.

Beim Vermischen der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäure fällt das Pikrat in gelben Nadeln aus. Beim Stehen unter Kühlung nimmt der Niederschlag an Menge zu. Aus Chloroform mit wenig Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 169° mit spurenweiser Zersetzung. In Wasser und Alkohol ist die Substanz sehr leicht löslich, in Chloroform und Essigäther schwer, in Äther sehr schwer löslich.

0.1513 g Sbst.: 0.1388 g CO₂, 0.0332 g H₂O. — 0.1408 g Sbst.: 16.0 ccm N (23°, 761 mm, 33-proz. KOH). — 0.1778 g Sbst.: 0.1508 g AgBr.

C₃H₃NBr₂, C₆H₃N₃O₇. Ber. C 24.5, H 1.36, N 12.70, Br 36.30.
Gef. » 25.0, » 1.22, » 12.84, » 36.09.

Benzoylverbindung C₃H₂Br₂N(CO.C₆H₅).

Die Benzoylverbindung wird nach der Schotten-Baumannschen Methode gewonnen. 1 g Bromhydrat C₃H₂Br₂N, HBr wird mit 50 ccm 20-proz. Natronlauge und 6 g Benzoylchlorid versetzt und unter Wasserkühlung geschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist. Dann wird mit viel Wasser verdünnt, die feste, weiße Masse auf Ton abgepreßt und danach im Exsiccator getrocknet. Die trockne Substanz wird gepulvert und zu wiederholten Malen mit Ligroin ausgekocht. Das von der Benzoesäure befreite Produkt wird aus viel Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 130° unzersetzt. Die Verbindung löst sich in Wasser äußerst schwer, in Alkohol schwer, leicht in Benzol.

0.1476 g Sbst.: 0.2086 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1040 g Sbst.: 4.55 ccm N (24°, 760 mm, 33-proz. KOH). — 0.1993 g Sbst.: 0.2348 g AgBr.

C₃H₂Br₂N(CO.C₆H₅). Ber. C 38.0, H 1.90, N 4.43, Br 50.70.

Gef. » 38.5, » 1.84, » 4.91, » 50.14.

Benzolsulfamid.

Das Bromhydrat wurde analog der Benzoylierung mit Benzol-sulfochlorid behandelt. Schon nach kurzem Schütteln scheidet sich das Benzolsulfamid als unlöslicher weißer Körper aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt er bei 85° unzersetzt.

Methylderivat des Bromhydrates, C₃H₂Br₂N(CH₃), HBr.

2 g Bromhydrat, C₃H₂Br₂N, HBr, werden in einer Bombenröhre mit 25 ccm 40-proz. wäßrigem Formaldehyd 3½ Stdn. auf 130—140° erhitzt. Aus der klaren Lösung hat sich ein Polymerisationsprodukt des Formaldehyds als amorpher, weißer Körper abgeschieden. Von diesem wird abfiltriert und die wäßrige Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, mit Blutkohle entfärbt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mehrfach aus Essigäther mit wenig Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung kommt in feinen Nadeln heraus, welche bei 188° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol und Wasser ist die Substanz sehr leicht löslich, in Essigäther und Chloroform schwer.

0.1708 g Sbst.: 0.1178 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1692 g Sbst.: 6.8 ccm N (14°, 756 mm, 33-proz. KOH). — 0.2000 g Sbst.: 0.3638 g AgBr.

C₃H₂Br₂N(CH₃), HBr. Ber. C 15.6, H 1.95, N 4.55, Br 78.0.

Gef. » 18.8, » 1.94, » 4.70, » 77.4.

Verbindung von C₃H₂Br₂N mit Schwefelkohlenstoff.

Wird Schwefelkohlenstoff, der mit Äther verdünnt ist, in eine ätherische Lösung der Base eingetragen, so fällt augenblicklich eine dicke, farblose, krystallinische Verbindung aus. Dieselbe läßt sich aus viel Alkohol umkrystallisieren und hat den Schmp. 161° mit beginnender Zersetzung.

0.1390 g Sbst.: 0.1333 g CO₂, 0.0401 g H₂O. — 0.1463 g Sbst.: 0.1305 g AgBr. — 0.1701 g Sbst.: 0.3907 g BaSO₄.

C₁₀H₇Br₂NS₄. Ber. C 28.0, H 1.63, Br 37.40, S 29.0.

Gef. » 26.2, » 1.60, » 37.96, » 31.5.

Verbindung [C₃H₂NBr₂]₂.

Da diese Verbindung bei der sehr vorsichtigen Gewinnung des Bromhydrats in sehr reiner Form als schwach hellgelbes Pulver zurückbleibt, und es unmöglich ist, den amorphen Körper ohne Oxydation

in Lösung zu bringen, wurde derselbe wiederholt mit heißem luft- und wasserfreien Alkohol in einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgezogen und dann analysiert. Die Substanz hat keinen festen Schmelzpunkt. Bei 175° fängt Bräunung an, und zwischen 250° und 260° sintert sie unter zäher Verflüssigung und langsamem Aufblähen.

0.020815 g Sbst.: 0.023025 g CO₂, 0.00994 g H₂O. — 0.1912 g Sbst.: 19.55 ccm N (13°, 754 mm, 33-proz. KOH). — 0.02020 g Sbst.: 0.028105 g Ag Br.

Bei einer Reihe von anderen Analysen wurden ähnliche Zahlen gefunden, daher dürfte die Formel [C₃H₃BrN]_x zutreffen.

[C₃H₃BrN]₂. Ber. C 27.0, H 2.25, N 10.5, Br 60.0.

Gef. » 30.2, » 2.65, » 11.8, » 59.2.

Versuch, die Base C₃H₃Br₂N zu hydrieren.

25 ccm einer alkoholischen Lösung der Base, welche (zufolge Titration) 6.72 g von C₃H₃Br₂N enthält, werden in einer Paalschen Schüttelente mit einigen ccm einer wäßrig-kolloidalen Palladium-Lösung geschüttelt. Die Ente steht in Verbindung mit einer Gasbürette, die mit reinem Wasserstoff gefüllt ist und ein reines Quecksilber enthaltendes Niveaugefäß besitzt. Die Bürette trägt oben einen Zweivegehahn, welcher sich jeweils nach dem Reaktionsgefäß oder dem Wasserstoff-Entwickler öffnen läßt. Hierdurch erreicht man ein kontinuierliches Arbeiten und vermeidet das umständliche Füllen der Bürette.

Der Wasserstoff muß äußerst sorgfältig von allen Spuren Arsen befreit werden, da diese selbst in sehr großer Verdünnung den Katalysator unwirksam machen. Man leitet daher den Wasserstoff durch folgende Lösungen: Konz. Kalilauge, gesättigte Sublimat-Lösung und gesättigte Kaliumpermanganat-Lösung. Dann schaltet man eine glühende Röhre ein, welche mit einem anfangs feuchten Gemisch von Kupferoxyd mit Asbestwolle beschickt wurde. Danach wird durch konz. Schwefelsäure gut getrocknet.

Der Wasserstoff wird — selbst wenn man bei Minusdruck arbeitet — sehr lebhaft absorbiert. Und zwar werden bei einer Temperatur von 26° und einem Barometerstand von 760 mm 800 ccm aufgenommen. Dies Volumen entspricht 730 ccm bei 0°. Es hat demnach 1 Mol. C₃H₃Br₂N 2 Atome Wasserstoff aufgenommen, denn es berechnet sich hierfür ein Wasserstoff-Volumen von 701 ccm (bei 0°).

Der Reaktionsrückstand reagiert stark sauer, und es läßt sich freie Bromwasserstoffsäure nachweisen. Im Vakuum zur Trockne verdampft, hinterbleibt das reine Bromhydrat C₃H₃Br₂N, HBr vom richtigen Schmp. 164°. Das Destillat enthält außer der Säure weiter keine N-haltigen Substanzen, so daß dieses keinen Anhalt für den Verbleib des einen aufgespaltenen C₃H₃Br₂N-Mols gibt.

Oxydation der Verbindung $[C_3H_3BrN]_2$ mit Bromwasser.

Der hellgelbe Körper wird in Wasser aufgeschlämmt und dazu unter lebhaftem Schütteln langsam Brom tropfen gelassen. Das Brom wird verbraucht, und das Gemisch erwärmt sich. Die hellgelbe, pulverförmige Verbindung geht bei der Oxydation in einen weit voluminöseren, gelbroten, ebenfalls amorphen Körper über, der sich mit gleicher Farbe in Wasser löst und daher das Verschwinden des Broms nicht erkennen läßt.

Das rotgelbe Oxydationsprodukt löst sich in heißem Wasser und Alkohol ziemlich leicht und fällt beim Erkalten aus der alkoholischen Lösung in amorphen Flocken wieder aus. Auch Aceton fällt aus der alkoholischen Lösung die Verbindung in sehr reinen, farblosen Flocken, welche sehr hygroskopisch sind.

Die wäßrige Lösung gibt folgende Reaktionen: Konz. Schwefelsäure fällt aus der gesättigten kalten Lösung ein farbloses Sulfat, welches sehr hygroskopisch ist und sich schlecht umkrystallisieren läßt. Natronlauge und Ammoniak fällen weiße voluminöse Massen, welche sich nicht in Alkohol lösen und auch sehr hygroskopisch sind. Pikrinsäure fällt schöne gelbe Flocken, Natriumdichromat und Schwefelsäure einen hellbraunen Niederschlag, Quecksilberchlorid einen dicken weißen Niederschlag und Ferrocyankalium fällt dicke gallertähnliche Massen. Alle diese charakteristischen Niederschläge lassen sich nicht durch Umkrystallisation reinigen und sind für die Analyse nicht geeignet.

Das getrocknete Oxydationsprodukt verkohlt auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen.

Darstellung der Base C_3H_3N und Derivate derselben.

Eine ätherische Lösung der Base $C_3H_3Br_2N$ wird mit Natriumstückchen auf der Maschine geschüttelt. Nach 3—5 Stdn. hat sich je nach der Menge der angewandten Base das gesamte Brom als NaBr abgeschieden, und die ätherische Lösung hat einen sehr charakteristischen, erfrischend aminartigen Geruch nach der neuen Base angenommen. Diese ist ziemlich leicht flüchtig und geht zum Teil beim Verdampfen des Äthers mit über. In einer vorgelegten ätherischen Oxalsäurelösung kann die gasförmig entweichende Base als weißes, pulveriges Oxalat gewonnen werden.

In dem Destillationskolben bleibt eine sehr angereicherte ätherische Lösung der Base zurück. Beim Versuch, dieselbe zu destillieren, zersetzt sie sich sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch im Vakuum bei einer Temperatur von etwa 70° , ohne zum Sieden gekommen zu sein. In Wasser bildet die Base Öltröpfchen und löst sich nur wenig.

Im Gegensatz zu der Base $C_3H_3Br_2N$ bildet diese Base nur wenige gut charakteristische Salze. Die Verbindungen mit anorganischen Säuren sind äußerst hygroskopisch, so daß sie nicht näher untersucht wurden. Auch mit organischen Säuren bildet die Base nur wenig rein zu erhaltende Verbindungen.

Sie läßt sich charakterisieren durch das Oxalat und das Pikrat. Ferner bildet sie schöne Salze mit Mandelsäure und mit Schwefelkohlenstoff. Sie entfärbt Permanganat momentan und erscheint hierbei wesentlich ungesättigter als die Base $C_3H_3Br_2N$.

Oxalat: $C_3H_3N, [COOH]_2$.

Unter Rühren wird eine ätherische Lösung der Base mit einer ätherischen Oxalsäure-Lösung gefällt. Der dicke weiße Niederschlag wird aus reinem Alkohol umkrystallisiert und hat den Schmp. 127° unzersetzt.

0.0725 g Sbst.: 0.1184 g CO_2 , 0.0424 g H_2O . — 0.1052 g Sbst.: 8.55 ccn N (21° , 761 mm, 33-proz. KOH).

$C_3H_3N, C_2H_2O_4$. Ber. C 42.0, H 3.5, N 9.79.

Gef. » 41.7, » 3.25, » 9.27.

Konstitutionsbeweis der Base C_3H_3N .

a) Überführung von $C_3H_3N, [COOH]_2$ in $C_3H_3Br_2N, [COOH]_2$.

Wird eine wäßrige Lösung des Oxalats der Base mit Brom gesättigt, bis die braune Farbe bestehen bleibt, und dann die Lösung eingedampft, so erhält man Krystalle des reinen Oxalats $C_3H_3Br_2N, [COOH]_2$ das durch seinen Schmp. 173° unter Zersetzung erkannt wurde.

b) Überführung der Base C_3H_3N in das Bromhydrat
 $C_3H_3Br_2N, HBr$.

Wird die Base in Äther gelöst und Brom in Äther hinzugefügt, so fällt das Bromhydrat der Base in schmieriger Form aus. Dieses wird in Wasser gelöst und mit Brom versetzt, bis die Färbung bestehen bleibt. Nach dem Eindampfen erhält man die schönen Krystalle des Bromhydrats $C_3H_3Br_2N, HBr$, welche durch ihren Schmp. 164° charakterisiert wurden.

Aus diesen zwei Umwandlungen läßt sich erkennen, daß bei der Bildung der Base C_3H_3N durch Brom-Entziehung keine Zerstörung des Moleküls vor sich gegangen ist, sondern, daß dasselbe noch identisch mit dem von $C_3H_3Br_2N$ sein muß. Hierbei muß durch Herausnahme der 2 Bromatome eine neue Doppelbindung als entstanden gedacht werden.

Pikrat: $C_3H_3N, C_6H_3N_3O_7$.

Unter Umrühren wird eine ätherische Lösung der Base in ätherische Pikrinsäure eingegossen. Es scheidet sich dann sehr bald das Pikrat in feinen,

stark verfilzten Nadeln ab, welche schon den richtigen Schmp. 141° mit beginnender Zersetzung zeigen. Die Substanz ist in Alkohol sehr leicht, in Chloroform im Gegensatz zum Pikrat der Base $C_3H_3Br_2N$ leicht löslich. Sie wird umkrystallisiert aus Chloroform und wenig Alkohol.

0.1582 g Sbst.: 0.2190 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.1376 g Sbst.: 23.95 ccm N (22° , 760 mm, 33-proz. KOH).

C_3H_3N , $C_6H_3N_2O_7$. Ber. C 37.9, H 2.10, N 21.1.
Gef. » 37.8, » 2.04, » 19.7.

Verbindung mit Mandelsäure.

Mit ätherischen Lösungen von einer Reihe anderer organischer Säuren, insbesondere Benzolderivaten, sind keine gut charakterisierbaren Salze mit der ätherischen Lösung der Base zu erhalten. Allein Mandelsäure bildet eine sehr schöne Verbindung, welche in perlmutterglänzenden Blättchen erscheint. Dieselben sind in Alkohol leicht, in Chloroform schwerer löslich. Die Verbindung läßt sich aus Chloroform sehr schön umkrystallisieren. Schmp. 124° unzersetzt.

Mit Natronlauge und Äther läßt sich aus dieser Verbindung die Base C_3H_3N in reinem Zustande in leichter Weise gewinnen.

0.1650 g Sbst.: 0.3829 g CO_2 , 0.1094 g H_2O . — 0.1675 g Sbst.: 10.1 ccm N (20° , 748 mm, 33-proz. KOH).

$C_{10}H_7O_3N$. Ber. C 63.5, H 3.70, N 7.40.
Gef. » 63.3, » 3.68, » 6.79.

$C_{10}H_7O_3N$ muß gedacht werden als das mandelsaure Salz, aus dem 1 Mol. CH_4 ausgetreten ist:



Mit Schwefelkohlenstoff, Sublimat, Ninhydrin wurden keine charakteristischen Verbindungen erhalten.

Dehalogenieren der Base $C_3H_3Br_2N$ mit Natriumäthylat oder Silbernitrat und Salpetersäure.

Wird eine alkoholische Lösung des Bromhydrats $C_3H_3Br_2N$, HBr mit überschüssigem Natriumäthylat 2 Stunden am Rückfluß gekocht, dann vom ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert und das Filtrat destilliert, so erhält man eine alkoholische Lösung eines Amins, welches jedoch noch Halogen enthält.

Ein ähnliches Ergebnis zeitigte die Dehalogenierung mit Silbernitrat und Salpetersäure. Hierbei konnte sogar titrimetrisch nachgewiesen werden, daß von den drei gebundenen Bromatomen nur genau zwei eliminiert werden.

Diese bromhaltigen Dehalogenierungsprodukte wurden nicht näher untersucht.

Darstellung der Aceton-Verbindungen:

1. Bromhydrat: $C_3H_2.C_3H_3Br_2N, HBr$.

Das Bromhydrat $C_3H_3Br_2N, HBr$ wird in viel siedendem Aceton, worin die Verbindung schwer löslich ist, unter Schütteln gelöst. Nach dem Erkalten krystallisiert reichlich eine neue Verbindung aus, welche sich aus Aceton und Alkohol umkrystallisieren läßt, sie schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

0.1705 g Sbst.: 0.1360 g CO_2 , 0.0568 g H_2O . — 0.2003 g Sbst.: 7.6 ccm N (15° , 755 mm, 33-proz. KOH). — 0.1982 g Sbst.: 0.3360 g AgBr als Gesamtbrom. — 0.5274 g Sbst. verbraucht 16.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n-AgNO₃, 24.26% als Bromhydrat-Brom.



Ber. C 21.70, H 1.81, N 4.22, Gesamt-Brom 72.30, Bromhydrat-Brom 24.10.
Gef. » 21.75, » 1.85, » 4.41, » 72.14, » 24.26.

Die Verbindung entfärbt in wäßriger Lösung Permanganat erst nach längerem Stehen nur schwach, Bromwasser wird überhaupt nicht entfärbt.

Rückverwandlung des Bromhydrats $C_3H_3Br_2N, HBr$ aus der Aceton-Verbindung.

a) Die Aceton-Verbindung wird in Wasser gelöst und mit NaOH und Äther die freie Base ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wird durch Brom das reine Bromhydrat $C_3H_3Br_2N, HBr$ vom richtigen Schmp. 164° ausgefällt.

b) Die ätherische Lösung der in Freiheit gesetzten Base scheidet beim Stehen Krystalle des Bromhydrates $C_3H_3Br_2N, HBr$ ab.

c) Die Aceton-Verbindung wird in Wasser gelöst, mit überschüssigem Brom versetzt und 24 Stdn. aufbewahrt. Nach dem Verdampfen hinterbleibt das reine Bromhydrat $C_3H_3Br_2N, HBr$, das bei 164° schmilzt.

2. Formiat: $C_3H_2.C_3H_3Br_2N, H.CO_2H$.

Das Formiat $C_3H_3Br_2N, H.CO_2H$, das bei 105° schmilzt, wird in der 8-fachen Menge Aceton gelöst und $1\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückfluß gekocht. Im Vakuum wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Tierkohle aus Essigäther und Aceton und Alkohol umkrystallisiert. Das reine Produkt schmilzt bei 167° unter Zersetzung.

0.1578 g Sbst.: 0.1633 g CO_2 , 0.0685 g H_2O . — 0.1993 g Sbst.: 6.35 ccm N (16° , 767 mm, 33-proz. KOH). — 0.1550 g Sbst.: 0.2120 g AgBr.

$C_3H_2.C_3H_3Br_2N, H.CO_2H$. Ber. C 28.30, H 2.36, N 4.72, Br 53.90.
Gef. » 28.22, » 2.41, » 3.75, » 55.59.

3 Bromhydrat: $C_9H_8Br_2N, HBr$.

Man dampft unter geringem Erhitzen eine ätherische Lösung von Amino-dibrom-propan ein. Wenn fast aller Äther verdampft ist, fängt der Rückstand spontan an, sich zu zersetzen. Hierbei erwärmt er sich außerordentlich stark. In dem Augenblick der beginnenden Zersetzung gibt man unter Umschwenken des Reaktionskolbens in Eiswasser das doppelte Volumen an Aceton hinzu. Die Reaktion läßt man unter Kühlung in gemäßigter Weise zu Ende gehen und stellt dann den Kolben in den Eisschrank. Nach 1 Tag Stehen hat sich eine bedeutende Menge des Acetonproduktes $C_3H_2 \cdot C_3H_2Br_2N$, HBr abgeschieden, was sich am 2. und 3. Tag nur in geringer Menge wiederholt. Die Krystallfraktionen werden im Laufe der folgenden Tage immer unreiner und der Schmelzpunkt sinkt von dem der reinen Verbindung 198° auf etwa 150° . In den späteren Tagen erscheinen erhebliche Mengen einer neuen Verbindung.

Diese letzte Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert und zeigt dann den scharfen Schmp. 168° unter Zersetzung. Hierbei findet lebhafte Gasentwicklung ohne Dunkelfärbung statt.

In Wasser ist das Bromhydrat schwer löslich und krystallisiert in schönen Krystallen daraus aus. Dies geschieht ebenfalls, wenn man eine wäßrige Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt. In Aceton ist es mäßig leicht, in Essigäther schwer löslich.

0.1631 g Sbst.: 0.1726 g CO_2 , 0.0710 g H_2O . — 0.1695 g Sbst.: 5.5 ccm N (15° , 764 mm, 33-proz. KOH). — 0.1865 g Sbst.: 0.2814 g $AgBr$. — 0.1725 g Sbst. verbrauchen 4.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n- $AgNO_3$.

$C_9H_8Br_2N, HBr$.

Ber. C 29.1, H 2.43, N 3.78, Gesamt-Brom 64.70, Bromhydrat-Brom 21.60.
Gef. » 29.28, » 2.46, » 3.92, » 64.21, » 20.86.

4. Oxalat: $C_9H_8Br_2N, [COOH]_2$.

Eine ätherische Lösung der durch Natronlauge aus einer wäßrigen Lösung von $C_9H_8Br_2N, HBr$ freigemachten Base wird mit einer ätherischen Oxal-säure-Lösung vermischt. Das ausfallende Oxalat wird aus Alkohol umkrystallisiert und hat den Schmp. 116° mit Zersetzung.

0.1678 g Sbst.: 0.2110 g CO_2 , 0.0825 g H_2O . — 0.1263 g Sbst.: 4.7 ccm N (17° , 752 mm, 33-proz. KOH). — 0.03979 g Sbst.: 0.04062 g $AgBr$.

$C_9H_8Br_2N, [COOH]_2$. Ber. C 34.70, H 2.64, N 3.68, Br 42.10.

Gef. » 34.29, » 2.73, » 4.27, » 43.44.

5. Nitrat: $C_9H_8Br_2N, HNO_3$.

In eine ätherische Lösung der Base wird unter guter Kühlung in feinem Strahl unter gutem Rühren konz. Salpetersäure eingetragen. Hierbei scheidet

sich das Nitrat in feinen Krystallen ab. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther. Sie läßt sich aus Chloroform und Äther gut umkrystallisieren und schmilzt bei 105° bei schwach beginnender Zersetzung.

0.1520 g Sbst.: 0.1700 g CO_2 , 0.0710 g H_2O . — 0.1304 g Sbst.: 9.15 ccm N (16° , 752 mm, 33-proz. KOH). — 0.1621 g Sbst.: 0.1718 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}$, HNO_3 . Ber. C 30.6, H 2.55, N 7.95, Br 45.3.

Gef. » 30.5, » 2.60, » 8.09, » 45.1.

Dehalogenierung der Base $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}$.

Eine ätherische Lösung der Base $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}$ wird mit metallischem Natrium geschüttelt, wie dies bei der Base $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}$ beschrieben wurde. In der Lösung ist nach beendeter Reaktion kein Halogen nachzuweisen.

Diese bromfreie Ätherlösung ist gegen Luft ganz außerordentlich empfindlich. Schon nach sekundenlangem Stehen an der Luft trübt sie sich und scheidet amorphe gelbe, schmierige Flocken ab.

Fast sämtliche, zur Reaktion gebrachten Säuren geben mit der frischen, noch nicht durch die Luft zersetzten Verbindung schmierige, hygroskopische Verbindungen. Gut läßt sich das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid verwerten, welches als dicker, weißer Niederschlag ausfällt, der sich an der Luft nicht verändert. Da Sublimat mit der bromhaltigen Base keinen Niederschlag gibt, ist die Bildung dieser Verbindung charakteristisch für die halogenfreie Base. Sie bläht sich bei 100° auf ohne zu schmelzen. In Lösungsmitteln ist ein Umkrystallisieren der Verbindung nicht möglich.

Sehr charakteristisch ist die Bildung des Tannates. Mit ätherischer Gerbsäure fällt aus der ätherischen bromfreien Base ein dicker weißer Niederschlag in reichlicher Menge, der sich an der Luft nicht verändert. Umkrystallisieren läßt sich derselbe nicht. Für die Analyse ist er nicht geeignet.

Mit ätherischer Pikrinsäure bildet die bromfreie Base eine blutrote Verbindung. Dieselbe ist jedoch nur zu erhalten, wenn die ätherische Lösung der Base weniger als $\frac{1}{2}$ Minute an der Luft gestanden hat. Die ausgeschiedenen amorphen Flocken schmelzen bei 170° mit Zersetzung und lösen sich in Chloroform und wenig Alkohol, kommen aber beim Abkühlen nicht wieder heraus. Beim Verdunsten im Vakuum erhält man gelbbraune Krystalle, welche bis 250° nicht schmelzen, aber schon von 150° an sich dunkel färben. Auf dem Platinblech in die Flamme gebracht, verpufft die Substanz mit großer Heftigkeit.

Je länger die Lösung der bromfreien Base an der Luft gestanden hat, um so gelber wird der Niederschlag und der Schmelzpunkt des Rohprodukts sinkt immer mehr. Aus einer Lösung, welche $1\frac{1}{2}$ —2 Min. gestanden hat, fällt ätherische Pikrinsäure eine rein gelbe Substanz, welche bei 122° schmilzt und sich als reine Pikrinsäure erweist.

Am brauchbarsten ist die Verbindung der Base mit Salicylsäure. Sie fällt als weißer krystallinischer Niederschlag, wenn eine vollkommen

frische ätherische Lösung der bromfreien Base tropfenweise mit ätherischer Salicylsäure versetzt wird, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Schon bei geringem Säureüberschuß löst sich die Verbindung auf. Das Salicylat ist in allen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich. Nur in siedendem Amylalkohol löst es sich in ziemlicher Menge, und krystallisiert beim Abkühlen als feines Krystallpulver aus. Bis 350° bleibt die Substanz weiß und ungeschmolzen. Auf dem Platinblech verkohlt sie ohne zu schmelzen. Wegen Substanzmangel konnte hiervon keine Analyse gemacht werden.

Eine ätherische Lösung der Base, die nur 1—1½ Min. an der Luft gestanden hat, bleibt bei Zusatz einer ätherischen Salicylsäure-Lösung vollkommen klar. Wird diese klare Lösung eingedampft, so krystallisieren schöne Krystallrosetten aus, welche in Alkohol, Chloroform, Essigäther usw. sehr leicht, in Äther schwer löslich sind. Sie lassen sich aus Essigäther und Äther gut umkrystallisieren und schmelzen dann bei 110° unzersetzt.

130. Walter Peters: Bemerkung zu einer Abhandlung Hrn. Ephraims.

(Eingegangen am 7. Mai 1920.)

Hr. Prof. F. Ephraim teilt in seiner letzten Abhandlung¹⁾ mit, zu Ammoniakaten gekommen zu sein, deren Ammoniak-Gehalt die bisherige fast stets als Maximum beobachtete Zahl 6 überschreitet und zwar bei Salzen, die ein möglichst umfangreiches Anion mit einem möglichst kleinen Kation verbinden. Ich habe nun schon vor 10 Jahren in meiner Habilitationsarbeit²⁾ eine Reihe von Ammoniakaten dargestellt, die aus Platindoppelsalzen mit kleinem Kation und großem Anion und 9, 12, 15 oder 18 Ammoniak-Molekülen bestehen. Diese Additionen wurden im Ley-Wiegnerschen Apparate ausgeführt, also die Bildung der Ammoniakate in einer Ammoniak-Atmosphäre vollzogen, während Hr. Ephraim auf anderen Wegen nur zu Octaminen gekommen ist. Auch Verflüssigung mehrerer Salze bei und durch Ammoniak-Addition habe ich damals beobachtet. Mein Name steht aber weder in Hrn. Prof. Ephraims letzter, noch in seiner I. Mitteilung »Über die Natur der Nebenvalenzen«, wo er über Tensionsmessungen an denselben Ammoniakaten³⁾ wie ich 3 Jahre vorher in II. Anhang meiner zusammenfassenden Abhandlung berichtete.

¹⁾ B. 53, 548 [1920]. ²⁾ Z. a. Ch. 77, 137. ³⁾ B. 45, 1325 [1912].