

Über das γ -Amino- α - β -Propylenglykol

von

K. Chiari.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. October 1898.)

So ausgedehnt bereits die Kenntniss der Aminoalkohole und ihrer Derivate ist, so dürftig ist die der Aminoglykole, von welchen zur Zeit kein einziger Repräsentant beschrieben ist. Zwar wollten Berthelot und Luca¹ durch Einwirkung von Ammoniak auf das Monochlorhydrin das salzsaure Salz des Glycerinamins (Aminopropylenglykols) erhalten haben, von welchem jedoch Hañriot² später nachwies, dass dasselbe nicht die Constitution besitzt, die Berthelot und Luca angenommen haben, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach als Gemenge von Salmiak und einem Condensationsproduct ($C_6H_{12}O_4$) zu betrachten ist. Wohl aber sind eine Anzahl von Derivaten beschrieben, die von Aminoglykolen deriviren, wie das Trimethylglycerammoniumchlorid, welches von V. Meier und gleichzeitig von Liebreich³ durch Anlagerung von Trimethylamin an Monochlorhydrin dargestellt wurde, ferner das γ -Dimethyl- und γ -Diäthylaminopropylenglycol, welche Roth⁴ aus Dimethyl-, respective Diäthylamin und Monochlorhydrin erhielt. Endlich will ich noch hervorheben, dass Claus⁵ bei Einwirkung von Ammoniak auf das Dichlorhydrin neben einem gummiartigen Körper, dem Chlorhydrinimid ($C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$),

¹ Annales de Chimie et Physique (3), 52. Bd., S. 433.

² Annales de Chimie et Physique (5), 17. Bd., S. 94–96.

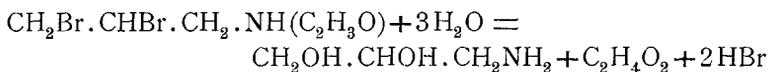
³ Berl. Ber., II, S. 168.

⁴ Berl. Ber., XV, S. 1153.

⁵ Ann. 168, S. 40.

die Salzsäureverbindungen zweier Basen, des Glycidamins und des Diamidohydrins gewann. Der Verlauf der Reaction war von den Mengenverhältnissen der Substanzen abgänglich.

Da bei der Einwirkung von Ammoniak auf Monchlorhydrin ein ähnlich complexer Vorgang eintreten kann, wie dies auch aus der Arbeit von Berthelot und Luca hervorgeht, so habe ich versucht, von dem β - γ -Bibrompropylamin ausgehend, zu einem Aminoglykol, dem γ -Amino- α - β -Propylenglykol zu gelangen. Das β - γ -Bibrompropylamin, welches sich nach Henry¹ durch Anlagerung von Brom an das salzsaure Allylamin bildet und aus dem Chlorid durch Alkalien abgeschieden werden kann, ist nach seinen Angaben ein sehr zersetzliches Product, das sich schon beim längeren Stehen in eine harzige Masse verwandelt. Es war daher nicht zu erwarten, dass ich, von dieser Verbindung aus das erwähnte Ziel erreichen werde, und darum habe ich zunächst aus dem Acetylallylamin durch Addition von Brom ein Acetyl- β - γ -Dibrompropylamin darzustellen versucht, um dieses durch Einwirkung von Wasser im Sinne der Gleichung:



in das γ -Amino- α - β -Propylenglykol umzuwandeln. Thatsächlich vollziehen sich diese Reactionen ausserordentlich glatt, so dass ich leicht grössere Quantitäten des Aminoglykols gewinnen konnte, und ich will in der Folge über die Darstellung der einzelnen Producte berichten.

Acetylallylamin.

Man erhält diesen, bisher noch nicht beschriebenen Körper leicht, wenn man in Allylamin durch einen Scheidetrichter die dreifache Menge Essigsäureanhydrid allmählig eintropfen lässt; da die Reaction aber sehr heftig ist, so muss gut mit Eis gekühlt werden. Sowie schliesslich die ganze Anhydridmenge eingetragen ist, erhitzt man die Masse noch während einer Stunde auf 100° C. am Rückflusskühler und destillirt hierauf im

¹ Berl. Ber., VIII, S. 399.

Vacuum bei der Temperatur des siedenden Wassers das überschüssige Essigsäureanhydrid ab. Es hinterbleibt ein dünnflüssiger, schwach gelblich gefärbter Rückstand, der nunmehr durch öfteres Destilliren im luftverdünnten Raume gereinigt wird. Nach mehrmaligem Fractioniren siedet derselbe unter dem Drucke von 17 *mm* constant bei 118—119°C. Das reine Acetylallylamin stellt eine dünnflüssige, schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit dar, die bei -20°C. zäh wird, aber nicht zur Krystallisation zu bringen ist; mit Wasser, Alkohol und Äther mischt sie sich in jedem Verhältniss. Die Analysen ergaben Werthe, aus welchen sich die Formel $C_3H_5NH(C_2H_3O)$ rechnet.

- I. 0·2354 *g* Substanz gaben 0·5386 *g* Kohlensäure und 0·1900 *g* Wasser.
 II. 0·2300 *g* Substanz gaben 0·5056 *g* Kohlensäure und 0·1900 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	60·24	59·96	60·60
H	8·96	9·17	9·09

Eine directe Acetylbestimmung, welche ich nach der Methode von Wenzel¹ ausgeführt habe, ergab Werthe, die für eine Monoacetylverbindung beweisend sind.

0·3244 *g* Substanz gaben nach der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) ein Destillat, welches 33·2 *cm*³ Kalilauge (zehntelnormal) zur Neutralisation erforderte. Das entspricht 0·1427 *g* C_2H_3O .

In 100 Theilen:

	Berechnet
C_2H_3O	44·01
	43·43

Das Acetylallylamin liefert keine Salze, es scheint vielmehr, dass bei der Einwirkung von Säuren, die in der Regel ziemlich heftig ist, unter Abspaltung von Essigsäure Salze des Allylamins gebildet werden.

Darstellung des Acetyl- β - γ -Dibrompropylamins.

Diese Verbindung kann nach der folgenden Vorschrift sehr leicht gewonnen werden. 50 *g* Acetylallylamin wurden

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 659.

in ungefähr 150 g getrockneten Tetrachlorkohlenstoffs gelöst. Nachdem die Masse durch längeres Verweilen in Eis gut abgekühlt war, wurde in dieselbe eine Lösung von 81 g Brom in circa 100 g Tetrachlorkohlenstoff durch einen Scheidetrichter tropfenweise zufließen gelassen. Die Einwirkung ist ausserordentlich heftig. Das Brom verschwindet augenblicklich, und erst gegen das Ende der Reaction hin vergeht die gelbe Färbung, die durch die einfließende Bromlösung verursacht wird, nicht mehr sofort, sondern erst nach wiederholtem Umschütteln. Schon während des Eintragens scheidet sich eine weisse, zähe, gummiartige Masse aus, die zum Schluss durch den kleinen Überschuss des verwendeten Broms eine schwach gelbliche Farbe annimmt.

Da das Bromadditionsproduct in kaltem Tetrachlorkohlenstoff fast unlöslich ist, erfolgt auch die Abscheidung nahezu quantitativ. Dieselbe zeigt erst nach 8—10 Tagen Neigung zur Krystallisation. Nach dem Abgiessen des Tetrachlorkohlenstoffs¹ wurde über die im Kolben befindliche klebrige Masse anhaltend gut getrocknete Luft geleitet, um die letzten Spuren des überschüssigen Broms zu verjagen. Nun wurde die Masse in absolutem Essigäther unter Erwärmen gelöst. Beim Stehen dieser farblosen Lösung im Vacuum über Öl und Schwefelsäure schieden sich nach circa 8—10 Tagen feine, zu Krusten verwachsene Krystalltafeln ab, die durch Absaugen von der dicklichen Mutterlauge getrennt wurden; letztere lieferte bei weiterem Stehen oder nochmaligem Auflösen der eingedunsteten Masse in Essigäther beim Concentriren weitere Mengen der Verbindung. Durch Umkrystallisiren der vereinten Auscheidungen aus Essigäther erhält man endlich das Acetyl- β - γ -Dibrompropylamin in Form farbloser silberglänzender Blättchen, die den Schmelzpunkt 134° C. (uncorr.) zeigen. Die Verbindung ist nicht sehr beständig und färbt sich bei längerem Liegen rosenroth, dann braunviolett. Sie ist in Benzol, Äther, Ligroin ganz unlöslich, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform nehmen sie in der Wärme etwas auf, in Alkohol und Wasser

¹ Der abgegossene Tetrachlorkohlenstoff enthält nur minimale Mengen des Bromadditionsproductes gelöst.

ist sie ausserordentlich leicht löslich, doch scheinen sich die Lösungen unter Abspaltung von Bromwasserstoff zu zersetzen. Das Acetyl- β - γ -Dibrompropylamin ist äusserst hygroskopisch. Die Analysen der im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergaben folgende Werthe.

- I. 0·2270 *g* Substanz gaben 0·1744 *g* Kohlensäure und 0·0788 *g* Wasser.
 II. 0·2090 *g* Substanz gaben 0·2820 *g* Bromsilber.
 III. 0·2394 *g* Substanz gaben 0·3240 *g* Bromsilber.
 IV. 0·1606 *g* Substanz gaben 0·2170 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	20·97	—	—	—
H	3·88	—	—	—
Br.....	—	57·51	57·69	57·47

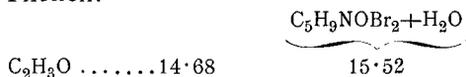
Diese Zahlen stimmen jedoch mit jenen, welche aus der Formel $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ berechnet sind, nicht überein, sondern weisen darauf hin, dass die Verbindung ein Molekül Krystallwasser enthält.

	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NBr}_2\text{O}$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NBr}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	Gefunden im Mittel
C	23·17	21·66	20·97
H	3·48	3·96	3·88
Br.....	61·81	57·75	57·55

Ein Versuch, die Substanz bei höherer Temperatur zu trocknen oder das Krystallwasser direct zu bestimmen, war von keinem Erfolg begleitet, da die Verbindung beim Erhitzen schon unter 100° sich bräunt und theilweise zersetzt. Die Acetylbestimmung, welche ich ebenfalls mit einer im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Probe vornahm, bestätigte einerseits, dass ein Monoacetylproduct vorliegt, und anderseits stimmte der gefundene Werth wieder für die ein Molekül Krystallwasser enthaltende Verbindung.

0·2490 *g* Substanz gaben nach der Verseifung und Destillation mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) ein Destillat, das 8·5 *cm*³ einer zehntelnormalen Kalilauge zur Neutralisation brauchte. Dies entspricht 0·03655 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:



Das beschriebene Product lässt sich durch längere Einwirkung von Wasser ziemlich leicht unter Abspaltung von Essigsäure und Bromwasserstoff in das

γ -Amino- α - β -Propylenglykol

verwandeln. Zu diesem Ende wurden je 100 g des Bromadditionsproductes in circa 4 l Wasser gelöst und unter Rückfluss gekocht. Schon nach kurzer Zeit zeigt eine herausgenommene Probe starke Bromwasserstoffreaction beim Versetzen mit Silbernitrat oder Chlorwasser. Sowie eine Vermehrung des Niederschlages auf Zugabe von Silbernitrat nicht mehr eintritt, was nach etwa 24 Stunden der Fall ist, destillirt man drei Viertel der Flüssigkeit, welche während des Kochens eine schwach bräunlichgelbe Farbe angenommen hat, ab. Der Destillationsrückstand wird nach dem Abkühlen mit aufgeschlämmtem Silberoxyd so lange geschüttelt, als in der Lösung Bromwasserstoffsäure nachzuweisen ist. In die vom Bromsilber rasch abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Ausfällung des Silbers Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Entfernen des Schwefelsilbers wird die Lösung im Vacuum völlig abdestillirt. Es hinterbleibt das γ -Amino- α - β -Propylenglykol als dicklicher, bräunlichgelb gefärbter Syrup, der noch etwas Essigsäure enthält. Die vollständige Entfernung letzterer ist ziemlich verlustbringend, man kann jedoch zu den später beschriebenen Reactionen das essigsäurehaltige getrocknete Rohproduct verwenden. Um den Rückstand von der Essigsäure zu befreien, verwandelt man ihn durch Auflösen in der berechneten Menge Schwefelsäure in das Sulfat und destillirt neuerdings im Vacuum zur Trockne ab, löst wieder in wenig Wasser, destillirt nochmals und wiederholt diese Operationen so lange, bis eine Probe beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure keinen Essigsäuregeruch mehr zeigt. Das essigsäurefreie Sulfat lässt sich endlich durch Zugabe einer reinen concentrirten Ätzbarytlösung zersetzen. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit

wird durch Einleiten von Kohlensäure von dem eventuell vorhandenen Überschuss des Baryumhydroxyds befreit. Nach dem Abdestilliren der filtrirten Lösung des Aminoglykols erhält man dasselbe in Form eines äusserst hygroskopischen, zähflüssigen, nicht ohne Zersetzung destillirbaren Syrups, der noch eine schwach bräunlichgelbe Farbe besitzt. Er ist nur in Alkohol und Wasser leicht löslich, von den anderen Lösungsmitteln, wie Essigäther, Äther, Benzol, wird er nicht aufgenommen.

Die Lösung des Aminoglykols in verdünnten Säuren liefert beim Eindunsten äusserst zerfliessliche, nicht krystallisirende Salze. Sowohl die wässrige, als auch die alkoholische Lösung gibt, mit Salzsäure angesäuert, auf Zusatz von Quecksilberchlorid einen flockigen weissen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren bei Behandlung mit heissem Wasser unter Abscheidung braun gefärbter Öltröpfchen zersetzt wird. Auf Zugabe von Goldchlorid zu der Lösung des Chlorates findet schon nach sehr kurzer Zeit Reduction statt. Mit Platinchlorid erhält man ein krystallisirtes Doppelsalz. Ich habe eine Analyse dieses Glykols nicht ausgeführt, weil eine vollständige Entfärbung der Base durch Thierkohle nicht zu erzielen war und dieselbe trotz anhaltenden Trocknens im Vacuum ihrer Hygroskopicität wegen nicht von constantem Gewicht erhalten werden konnte. Dass aber die durch Hydrolyse des Bromadditionsproductes gewonnene Substanz wirklich als γ -Amino- α - β -Propylenglykol anzusprechen ist, wird durch die Analyse des krystallisirten Platindoppelsalzes, durch die charakteristischen, später zu beschreibenden Derivate und durch den Umstand bewiesen, dass die Verbindung bei Behandlung mit salpetriger Säure glatt in Glycerin übergeführt wird.

Chloroplatinat. Die mit Platinchlorid versetzte Lösung des Aminoglykols in concentrirter Salzsäure scheidet beim Stehen im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure erst nach längerer Zeit (8—10 Tagen) krystallinische Massen ab, die sich allmählig so vermehren, dass das Ganze breiig erstarrt. Da sich die Krystalle ihrer Zerfliesslichkeit wegen von der Mutterlauge nicht abtrennen liessen, habe ich die ganze Masse mit Ätheralkohol (1:1) geschüttelt. Die Lösung, welche von dem öligen Rückstand abgossen wurde, schied sehr bald beim

Stehen über Schwefelsäure goldgelbe glänzende Nadeln ab, die rasch abgesaugt und auf eine poröse Platte gebracht wurden. Diese Doppelverbindung ist ausserordentlich leicht in Wasser und Alkohol löslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 185° C. (uncorr.).

Die Platin- und Chlorbestimmung, die ich mit einer bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe vorgenommen habe, ergab Zahlen, die mit jenen, die aus der Formel $2(\text{CH}_2 \cdot \text{OH} - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$ gerechnet sind, in guter Übereinstimmung stehen.

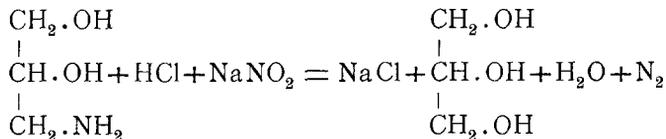
0·175 g Substanz gaben 0·0570 g Platin und 0·2530 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet
Pt.....	32·70
Cl	35·88

Einwirkung von salpetriger Säure.

Versetzt man die gut gekühlte Lösung des Aminoglykols in verdünnter Salzsäure mit der der Gleichung:



entsprechenden Menge Natriumnitrit, so tritt beim Erwärmen am Wasserbad eine lebhaftere Stickstoffentwicklung ein. Wird nun die Flüssigkeit nach beendeter Gasentwicklung im Vacuum zur Trockne abdestillirt, so kann dem Rückstand durch Alkohol das Reactionsproduct entzogen werden. Nach dem Verjagen des Alkohols erhielt ich einen schwach gelb gefärbten, dicken Syrup, den ich im Vacuum destillirt habe. Bei 16 mm Druck siedet die Substanz bei 150—160° C. und stellt eine farblose dickliche Flüssigkeit dar, die den süßen Geschmack und alle Eigenschaften des Glycerins besitzt. Da dieselbe beim Erwärmen mit primärem Kaliumsulfat reichlich Acrolein gab, so ist das Product unzweifelhaft als Glycerin identificirt, und ich habe auf eine weitere Untersuchung desselben verzichtet.

Zur näheren Charakterisirung des Aminoglykols habe ich noch einige Derivate desselben dargestellt.

Äthyl- γ -Amino- α - β -Propylenglykol.

Roth¹ hat, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Diäthylamin auf Monochlorhydrin das Diäthylpropylglykolin erhalten. Dasselbe ist nach seiner Entstehungsweise eine Verbindung, die auch aus dem Aminopropylenglykol durch Ersatz der Wasserstoffatome der Aminogruppe durch Äthyl hervorgehen könnte. Ich habe, um nachzuweisen, ob dieser Körper durch Einwirkung von Jodäthyl auf meine Base entsteht, die alkoholische Lösung derselben mit circa dem dreifachen Überschuss an Jodäthyl anhaltend gekocht. Nach dem Abjagen des Alkohols und des überschüssigen Jodäthyls im Vacuum hinterblieb ein dicklicher, in Wasser leicht löslicher, jodhaltiger Rückstand. Aus der Lösung konnte ein krystallisirtes Product nicht gewonnen werden. Ich habe daher durch Schütteln derselben mit frisch gefülltem Chlorsilber (solange, bis eine herausgenommene Probe auf Zugabe von Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff keine Jodreaction mehr zeigte) die Verwandlung des Jodids in das Chlorid vorgenommen. Da aber auch diese Substanz nicht zur Krystallisation zu bringen war, habe ich die freie Base dadurch hergestellt, dass ich die wässerige Lösung mit Silberoxyd so lange vorsichtig versetzte, bis in einer filtrirten Probe weder Silber noch Chlor nachzuweisen war. Nach dem Abdestilliren der von Chlorsilber befreiten Lösung im Vacuum wurde ein bräunlichgelb gefärbter Rückstand erhalten, den ich durch Destillation im luftverdünnten Raume reinigte.

Nach wiederholtem Fractioniren ging unter dem Drucke von 18 *mm* bei 141—142° C. eine farblose dickliche Flüssigkeit über, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, von Äther, Benzol, Essigäther und Chloroform hingegen nicht aufgenommen wird. Dieselbe löst sich in Säuren unter Erwärmen auf, doch konnten weder die Salze noch die Platin- oder Gold-doppelverbindungen krystallisirt erhalten werden. Die Analyse

¹ Berl. Ber., XV, S. 1151.

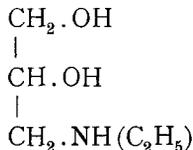
zeigt, dass durch die Einwirkung von Jodäthyl unter den Verhältnissen, wie ich sie vornahm, nur der Ersatz eines Wasserstoffs der Aminogruppe durch den Äthylrest erfolgte, und demnach ist selbstverständlich die Verbindung nicht identisch mit der von Roth dargestellten.

0·1868 g Substanz gaben 0·3412 g Kohlensäure und 0·1980 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet
C	49·84
H	11·77
	50·00
	11·66

Dass der Ersatz des Wasserstoffs durch den Äthylrest nicht in der Hydroxylgruppe stattgefunden hat, beweist der Umstand, dass eine nach der Methode von Zeisel ausgeführte Äthoxybestimmung ein negatives Resultat ergab. Andererseits zeigt die nach Herzig vorgenommene Alkylbestimmung, dass die Äthylgruppe in die Aminogruppe eingetreten ist, und dass demnach der Verbindung die Formel



zuzusprechen ist. Die Bestimmung ergab zwar keine sehr genauen Zahlen, da das jodwasserstoffsäure Salz in der hohen Temperatur sich theilweise unzersetzt zu verflüchtigen scheint, zeigt aber doch eindeutig, dass die Verbindung ein Monoäthyl-derivat darstellt.

I. 0·2672 g Substanz gaben 0·3890 g Jodsilber.

II. 0·1465 g Substanz gaben 0·2280 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

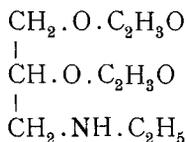
	I.	II.	Berechnet
C_2H_5	18·04	19·32	24·40

Diese Auffassung wird noch weiterhin durch die Bildung des

γ -Äthylamino- α - β -Propylenglykolacetats

erhärtert. Beim Eintragen des Äthylaminopropylenglykols in ungefähr die dreifache Menge Essigsäureanhydrid findet eine

ziemlich lebhafte Reaction statt. Erwärmt man nun noch die Flüssigkeit erst am Wasserbad, dann am Ölbad auf circa 138° und destillirt nach einer Stunde den Überschuss des Anhydrids im luftverdünnten Raume ab, so erhält man eine schwach gelb gefärbte dünnflüssige Masse, die nach mehrmaliger Rectification im Vacuum unter dem Drucke von 16 mm bei $189\text{--}190^\circ$ unzersetzt destillirt. Das Acetylproduct stellt eine vollkommen farblose, geruchlose Flüssigkeit dar, die in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslich ist; Benzol, Äther und dergleichen nehmen es kaum auf. Die Analyse, vor Allem aber die Acetylbestimmung, ergab Werthe, welche die Richtigkeit der gegebenen Constitutionsformel



bestätigen.

$0\cdot2128\text{ g}$ Substanz ergaben $0\cdot4118\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1570\text{ g}$ Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet
C	52·78
H	8·20
	53·20
	8·37

$0\cdot2400\text{ g}$ Substanz gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) ein Destillat, welches $24\cdot1\text{ cm}^3$ (zehntelnormaler) Kalilauge zur Neutralisation erforderte. Das entspricht $0\cdot1036\text{ g}$ Acetyl.

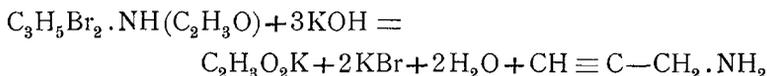
In 100 Theilen:

	Berechnet
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	43·18
	42·36

Aus den mitgetheilten Resultaten geht demnach unzweifelhaft hervor, dass das durch Hydrolyse des β - γ -Dibrompropylamins entstehende Product unbedingt als γ -Amino- α - β -Propylenglykol zu betrachten ist. _____

Schliesslich will ich noch einen Versuch beschreiben, der darauf abzielte, von dem Bromadditionsproduct des Allylamins durch Einwirkung von alkoholischem Kali zu einem Aminoallylen zu gelangen. Ich will gleich vorausschicken, dass diese

Verbindung nicht erhalten werden konnte, sondern dass dabei ein Product gebildet wird, welches nach der Formel $C_6H_{12}N_2O$ oder nach der Formel $C_6H_{11}NO_2$ zusammengesetzt zu sein scheint. Die Darstellung desselben wurde in folgender Weise vorgenommen. 100 g des Bromadditionsproductes wurden mit der der Gleichung:



entsprechenden Menge Ätzkali in höchst concentrirter alkoholischer Lösung so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe neutrale Reaction zeigte. Während des Kochens entwickelten sich nicht unerhebliche Mengen von Ammoniak. Nach dem Abkühlen war eine reichliche Quantität von Bromkalium abgeschieden; dasselbe wurde abgesaugt und die Flüssigkeit im Vacuum abdestillirt. Der dunkelbraun gefärbte Rückstand besass eine zähflüssige Consistenz und enthielt noch immer ansehnliche Mengen von Bromkali und Kaliumacetat. Durch Digeriren der Masse mit getrocknetem Äther konnte eine kleine Quantität eines Körpers in Lösung gebracht werden. Derselbe bleibt nach dem Verjagen des Lösungsmittels als gelb gefärbtes Öl zurück, welches getrocknet und nach wiederholter Rectification im Vacuum endlich eine Substanz liefert, die unter dem Drucke von 16 *mm* bei 112—113° unzersetzt destillirt. Dieses Product stellt eine lichtgelbliche, ölige Flüssigkeit dar, welche einen schwachen Pyridingeruch besitzt. Es ist in Wasser, Alkohol und Benzol sehr leicht, in Äther etwas schwieriger löslich. Die Verbindung liefert Salze und Doppelsalze, die ihrer Zerfliesslichkeit wegen nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Die Verbrennungen ergaben:

- I. 0·1691 g Substanz gaben 0·3470 g Kohlensäure und 0·1255 g Wasser.
 II. 0·1828 g Substanz gaben 0·3760 g Kohlensäure und 0·1380 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	55·94	56·13
H	8·25	8·37

Diese Zahlen stimmen sowohl auf die Formel $C_6H_{12}N_2O$, als auf $C_6H_{11}NO_2$. Dieselben verlangen in 100 Theilen:

	$C_6H_{12}N_2O$	$C_6H_{11}NO_2$	Gefunden im Mittel
C	56·25	55·81	56·03
H	9·37	8·53	8·31

Die ausserordentlich geringe Ausbeute an diesem Product (aus 100 g des Bromadditionsproductes erhielt ich circa $1\frac{1}{2}$ g reiner Substanz) machte es mir unmöglich, eine Entscheidung über die Formel und die Constitution dieses Körpers vorzunehmen. Ich will nur noch hervorheben, dass die Verbindung bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure nach entsprechender Aufarbeitung des Reactionsproductes eine Base liefert, deren krystallisirtes Platindoppelsalz einen Platingehalt ergab, der auf Propylamin hinweist.

Am Schlusse meiner Arbeit erfülle ich noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel, für die Liebenswürdigkeit, mit der er meine Untersuchungen mit Rath und That unterstützte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.