

1557. K.-E. Schulte und M. Goes

Die Darstellung von Alkin-aminen*)Mitteilung aus der Technologischen Abteilung
des Pharmazeutischen Instituts der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 30. Juni 1956)

Während *C. Paal* und Mitarbeiter¹⁾ noch das Propargylamin durch Bromwasserstoffabspaltung mit Natriumäthylat aus dem 2,3-Dibrompropylamin darstellten, gelang *J. Chauvelier* und *M. Gaudemar*²⁾ die Synthese durch Umsetzung des Propargylbromids mit wässriger Ammoniaklösung oder flüssigem Ammoniak; allerdings entsteht hierbei ein Gemisch von Mono-, Di- und Tripropargylamin.

*A. W. Johnson*³⁾ konnte durch Umsetzung von 1,4-Dichlor-2-butin mit wässriger Ammoniaklösung das zugehörige Diamin gewinnen. *G. F. Hennion* und *E. G. Teach*⁴⁾ beobachteten, daß aus Äthynylalkylchloriden vom Typ $R(R')C \equiv CH$ in Gegenwart von Natriamid oder Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak die zugehörigen primären Amine in 50% Ausbeute entstehen, entgegen dem Verhalten von Alkylhalogeniden, die beim Behandeln mit Natriamid in flüssigem Ammoniak unter Halogenwasserstoffabspaltung in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff übergehen^{5), 6)}. Schon früher hatten *H. Schlubach* und *V. Wolf*⁷⁾ bei der Darstellung des 1,3-Pentadiins durch Umsetzung von Propargylbromid mit Mononatriumacetylid in flüssigem Ammoniak überwiegend das Propargylamin erhalten und nur in geringer Ausbeute die erwartete Verbindung. Dagegen konnte *V. Wolf*⁸⁾ bei der Einwirkung von Natriamid auf Propargylbromid in Benzol kein Amin gewinnen. Es ließen sich vorwiegend die Ausgangsstoffe zurückgewinnen, daneben in geringer Menge wahrscheinlich noch 1-Natrium-1-propin-3-ylamin, das bei der Zersetzung mit Wasser polymerisierte.

Es sollte nun untersucht werden, ob durch die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Hexamethylentetramin primäre Amine in einfacher Weise zugänglich sind. Die Umsetzung des Hexamethylentetramins, für das entsprechend der Gepflogenheit in der englischen Literatur⁹⁾ hier ebenfalls die kurze Bezeichnung „Hexamin“ benutzt wird; mit Alkyl- oder Arylalkylhalogeniden zu quartären Salzen vom Typ $(R-CH_2N_4C_6H_{12})^+X^-$ (Alkyl- bzw. Arylalkylhexaminiumhalogenide), ist schon von *A. Wohl*¹⁰⁾ beschrieben worden. Durch die Einwirkung starker Säuren werden diese quartären Salze in primäres Amin, Ammoniak und

*) Teil der Dissertation *M. Goes*, Berlin Freie Universität 1956.1) *C. Paal* und *C. Hermann*, Chem. Ber. 22, 3076 (1889); *C. Paal* und *A. Heupel*, Chem. Ber. 24, 3035 (1891).2) *J. Chauvelier* und *M. Gaudemar*, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 232, 167 (1951).3) *A. W. Johnson*, J. Chem. Soc. (London) 1946, 1009.4) *G. F. Hennion* und *E. G. Teach*, J. Amer. chem. Soc. 75, 1653 (1953).5) *M. Bourgel*, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 177, 688, 823 (1923).6) *F. W. Bergstrom* und *W. C. Fernelius*, Chem. Revs. 12, 92 (1933); 20, 433 (1937).7) *H. Schlubach* und *V. Wolf*, Liebigs Ann. Chem. 563, 141 (1950).8) *V. Wolf*, Liebigs Ann. Chem. 576, 35 (1952).9) *S. J. Angyal* und *R. C. Rassack*, J. Chem. Soc. (London) 1949, 2700.10) *A. Wohl*, Chem. Ber. 19, 1840 (1886).

Formaldehyd gespalten¹¹⁾, eine Reaktion, die *C. Mannich* und *F. L. Hahn*¹²⁾ zur Überführung von α -Halogenketonen in α -Aminoketone benutzten.

Durch Einwirkung von Ameisensäure auf Benzylhexaminiumhalogenid erhielten *M. Sommelet* und Mitarbeiter¹³⁾ jedoch *N,N*-Dimethylbenzylamin. *S. J. Angyal* und Mitarbeiter¹⁴⁾ übertrugen diese Reaktion auf Alkylhexaminiumsalze und erhielten ebenfalls tertiäre Amine, deren Ausbeuten durch Zugabe eines Überschusses an Formaldehyd wesentlich gesteigert werden konnten. Diese Reaktion beruht offenbar auf der von *J. Plöchel*¹⁵⁾ festgestellten Eigenschaft des Formaldehyd methylierend zu wirken. *H. T. Clark* und Mitarbeiter¹⁶⁾ haben sich mit dieser Wirkungsweise des Formaldehyds ebenfalls näher beschäftigt. Es gelang ihnen mit Formaldehyd in Gegenwart von Ameisensäure die Überführung primärer Amine in tertiäre, wobei für eine Methylgruppe ein Mol Formaldehyd verbraucht wurde.

Die quartären Hexaminiumhalogenide aus organischen Halogeniden und Hexamin fallen — wird die Reaktion in Chloroform¹¹⁾ oder in Chlorbenzol¹⁷⁾ durchgeführt — kristallin an. Die Umsetzung wird einmal von dem Halogen selbst beeinflusst und nimmt in der Reihenfolge Chlor — Brom — Jod zu; sie ist außerdem auch von der chemischen Natur des organischen Restes abhängig. Trägt dieser an dem das Halogen tragende C-Atom einen aromatischen Ring oder eine Doppelbindung, dann entsteht das Hexaminiumsalz schon bei Raumtemperatur und in kürzerer Zeit, als wenn zwischen dem die funktionelle Gruppe tragenden C-Atom und der einflußnehmenden Gruppe (aromatischer Ring, Doppelbindung) einige Methylgruppen sich befinden. Im letzteren Falle muß das Reaktionsgemisch bis zu 30 Stunden unter Rückfluß erhitzt werden, um die gleiche Salzbildung zu erreichen. Dabei ist eine Beschleunigung der Salzbildung durch weitere Steigerung der Temperatur, z. B. durch Verwendung höhersiedender Lösungsmittel als Chloroform, nicht möglich, da eine Zersetzung der quartären Salze eintritt, eine Folgereaktion, die manchmal auch schon bei Verwendung von Chloroform oder Chlorbenzol beobachtet wird. *A. Clavier*¹⁸⁾ schlug daher als Lösungsmittel Methylenchlorid vor.

Bei den Umsetzungen der Halogenalkine mit Hexamin wurde nicht nur eine Abhängigkeit von der Kettenlänge, sondern insbesondere auch von der Lage der Dreifachbindung zum Halogen festgestellt.

¹¹⁾ *M. Delepine*, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 120, 501 (1895); Bull. Soc. chim. France 3, 13, 358 (1895); C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 124, 292 (1897); Bull. Soc. chim. France 3, 17, 290 (1897); *M. Delepine* und *P. Jaffeux*, Bull. Soc. chim. France 4, 31, 108 (1922); *S. J. Angyal* und *R. C. Rassack*, J. Chem. Soc. (London) 1949, 2700; *B. Reichert* und *H. Marquardt*, Pharmazie 5, 10 (1950).

¹²⁾ *C. Mannich* und *F. L. Hahn*, Chem. Ber. 44, 1545 (1911).

¹³⁾ *M. Sommelet* und *R. Gujot*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 174, 687 (1922); *M. Sommelet* und *L. Ferrand*, Bull. Soc. chim. 4, 25, 475 (1919); 4, 35, 446 (1924).

¹⁴⁾ *S. J. Angyal*, *D. R. Penman* und *G. P. Warwick*, J. Chem. Soc. (London) 1953, 1737.

¹⁵⁾ *J. Plöchel*, Chem. Ber. 21, 2117 (1888).

¹⁶⁾ *H. T. Clark*, *H. B. Gillespie* und *S. Z. Weisshaus*, J. Amer. chem. Soc. 55, 4571 (1933).

¹⁷⁾ *L. M. Long* und *H. D. Troutman*, J. Amer. chem. Soc. 71, 2473 (1949).

¹⁸⁾ *A. Clavier*, Bull. Soc. chim. France 21, 646 (1954).

Liegt die Dreifachbindung in 1,2-Stellung, also in unmittelbarer Nachbarschaft zum Halogen, so tritt weder in der Kälte noch in der Wärme — auch innerhalb sehr langer Reaktionszeiten — eine Hexaminiumsalzbildung ein. Durch Ätherfällung läßt sich der größte Teil des nicht umgesetzten Hexamins zurückgewinnen und ebenso das 1-Brom-1-alkin. Der Versuch, die bisher noch nicht dargestellten 1-Amino-1-alkine zu gewinnen, ist also auf diesem Wege nicht möglich.

Rückt die Dreifachbindung in 2,3-Stellung, so ändert sich die Reaktionsbereitschaft des Halogenalkins sehr wesentlich: Innerhalb kürzester Zeit wird mit 90%iger Ausbeute bei Raumtemperatur das Alkynylhexaminiumhalogenid in exothermer Reaktion gebildet, unabhängig von der Länge der Kette.

Halogenalkine mit der Dreifachbindung in 3,4-Stellung reagieren als Bromide nur sehr zögernd. Es tritt aus der Chloroformlösung, in der die Umsetzung durchgeführt wird, auch nach längerer Einwirkungszeit, keine Fällung auf. Erst nach dem Versetzen mit Äther wird eine Fällung erhalten, in der sich ionogenes Brom nachweisen läßt, ein Beweis dafür, daß zum Teil das zu erwartende Alkynylhexaminiumbromid gebildet wurde. In der Wärme hingegen tritt eine kristalline Fällung ein, die sich aber als Hexaminiumhydrobromid erwies, während aus dem Rückstand keine definierte Verbindung, sondern nur Verharzungsprodukte isoliert werden konnten.

Wird das 1-Brom-3-alkin in das 1-Jod-3-alkin überführt und mit Hexamin in Chloroform zur Reaktion gebracht, so tritt bei Raumtemperatur nach längerem Stehen die Ausfällung des Alkynylhexaminiumjodids ein; allerdings in geringerer Ausbeute als bei den 1-Halogen-2-alkinen. In der Wärme verhält sich der Ansatz mit 1-Jod-3-alkin genauso wie der mit der Bromverbindung; es tritt Hexaminiumhydrojodidausscheidung ein. Das gleiche Verhalten zeigt auch das bei der Umsetzung in der Kälte erhaltene kristallin ausgefallene Alkynylhexaminiumjodid, wenn es erneut in Chloroform gelöst und erhitzt wird. Dieser Befund macht es wahrscheinlich, daß auch bei der in der Wärme durchgeführten Reaktion zunächst das quartäre Hexaminiumsalz gebildet wird, das aber dann eine weitere Umsetzung ähnlich dem Hofmannschen Abbau quartärer Ammoniumverbindungen erfährt. Allerdings ließ sich das dabei gleichzeitig entstehende Vinylalkin aus dem Rückstand nicht isolieren, sondern nur Verharzungsprodukte.

Wandert die Dreifachbindung in 4,5-Stellung oder 5,6-Stellung, so tritt bei Raumtemperatur die Umsetzung mit Hexamin in Chloroform nach längerem Stehen unter Ausscheidung von Hexaminiumhydrojodid ein. Diese Bildung des Hexaminiumhydrojodids erfolgt in der Wärme rascher und in größerer Ausbeute. Durch Ätherfällung läßt sich hingegen aus dem bei Raumtemperatur aufbewahrten Ansatz nach einiger Zeit in ziemlich guter Ausbeute eine Substanz ausfällen, die aus mit Hexamin verunreinigtem Alkynylhexaminiumjodid besteht.

Zum Vergleich wurde das Verhalten einiger Alkylhalogenide unter den gleichen Bedingungen untersucht. So gibt Äthylbromid schon nach kurzer Zeit in guter Ausbeute das Äthylhexaminiumbromid, das sich in der Wärme als beständig erwies. Mit n-Butylbromid hingegen tritt die Bildung des quartären Hexaminium-

salzes wesentlich langsamer ein; das Salz spaltet sich in der Wärme zum Teil unter Abscheidung des Hexaminiumhydrobromids. Wird die aliphatische Kette noch länger, so tritt — wie am Beispiel des n-Octylbromids gezeigt werden konnte — schon in der Kälte Hexaminiumhydrobromid-Abscheidung ein; das zunächst gebildete Octylhexaminiumbromid läßt sich durch Äther, verunreinigt mit nicht umgesetztem Hexamin, ausfällen. In der Wärme erwies sich das Hexaminiumsalz dieses Alkylhalogenids genauso wenig beständig wie die der Halogenalkine. Die Beständigkeit der Hexaminiumsalze nimmt also mit zunehmender Kettenlänge des aliphatischen Restes unabhängig vom Vorhandensein einer Dreifachbindung ab.

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 2

Verhalten einiger Halogenalkine und -alkane gegenüber Hexamin in Chloroformlösung

Halogenalkin bzw. -alkan	Umsetzung mit Hexamin in Chloroformlösung	
	bei Raumtemperatur	bei Siedehitze
1-Brom-hexin-(1)	keine	keine
1-Brom-propin-(2)	nach 2 h 95%*	
1-Brom-heptin-(2)	„ 2 h 95%*	Verharzung
1-Brom-pentin-(3)		nach 14 h 28%''
1-Brom-octin-(3)	„ 5 Tagen Gemisch	„ 32 h 41%''
1-Jod-octin-(3)	„ 7 „ 19%*	
	„ 14 „ 35%*	
1-Jod-nonin-(4)	„ 7 „ ca. 75%*	„ 32 h 64%''
	„ 11 „ 15%	
1-Chlor-decin-(5)		„ 19 h 11%''
1-Jod-decin-(5)	„ 7 „ ca. 85%''	„ 23 h 37%''
	„ 11 „ 25%''	
Brom-äthan	„ 2 „ 90%*	„ 67 h 90%*
1-Brom-n-butan	„ 12 „ 50%*	„ 10 h 43%*
		„ 21 h 18%''
1-Brom-n-octan	„ 12 „ ca. 60%*	„ 21 h 68%''
	„ 12 „ ca. 9%'	

* = das Alkynyl-hexaminiumhalogenid wurde in der angegebenen Ausbeute isoliert.

'' = das Hexaminiumhydrohalogenid wurde in der angegebenen Ausbeute isoliert.

Die erhaltenen Alkynyl-hexaminiumhalogenide wurden durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in die zugehörigen Aminoalkine überführt. Aus dem Propargyl-hexaminiumbromid ließ sich auf diese Weise das Propargyl-amin gewinnen, das vor kurzem von *I. Marszak* und Mitarbeiter¹⁹⁾ nach dem von *F. L. Hahn* und *H. Walter*²⁰⁾ beschriebenen Verfahren über das Propargyl-hexaminium-benzol-sulfonat dargestellt wurde. In der gleichen Weise wie das Propargyl-hexaminiumbromid wurden auch die übrigen dargestellten Hexaminiumverbindungen in die zugehörigen primären Amine überführt. Die von *A. Galat* und *G. Elion*²¹⁾ vor-

¹⁹⁾ *I. Marszak* und *A. Marszak-Fleury*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 241, 704 (1955).

²⁰⁾ *F. L. Hahn* und *H. Walter*, Chem. Ber. 54, 1532 (1921).

²¹⁾ *A. Galat* und *G. Elion*, J. Amer. chem. Soc. 61, 3585 (1939).

geschlagene Arbeitsweise, nämlich durch Einleitung von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Alkylhalogenids und Hexamins ohne vorherige Isolierung des quartären Salzes, das primäre Amin darzustellen, ist bei den 1-Halogen-2-alkinen mit guten Ausbeuten anwendbar, da hier die Bildung der quartären Salze mit genügender Geschwindigkeit erfolgt.

Bei der Spaltung der Alkyl-hexaminiunjodide ist eine Anlagerung von Jodwasserstoff an die Dreifachbindung möglich. Sie wurde u. a. bei der Darstellung des 1-Amino-nonin-(4) und des 1-Amino-decin-(5) beobachtet.

Die 1-Amino-2-alkine wurden noch durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff, die nach den Untersuchungen von *J. W. Batty* und *B. C. Weedon*²²⁾ nicht zu den Alkyl-dithio-carbamid-säuren, sondern zu den 4-Alkyliden-thiazolidin-2-thionen führt, charakterisiert. Dargestellt wurden das 4-Methyliden-thiazolidin-2-thion und das 4-Pentyliden-thiazolidin-2-thion. In der Tabelle 3 sind die dargestellten Amino-alkine aufgeführt.

Tabelle 3

Siedepunkte der Amino-alkine und Schmelzpunkte der zugehörigen Oxalate

Amino-alkin	Siedepunkt	Ausbeute	Schmelzpunkt des Oxalats
1-Amino-propin-(2)	85°	54%	140—141°
1-Amino-heptin-(2)	95° ₅₀	63%	160—161°
1-Amino-octin-(3)	66° ₈	48%	153—154°
1-Amino-nonin-(4)	86° ₁₀	14,8%	143—144°
1-Amino-decin-(5)	105° ₁₃	21%	135—136°

Wird die Spaltung der Alkyl-hexaminiunhalogenide in Gegenwart von Formaldehyd mit 85%iger Ameisensäure durchgeführt, so werden die Dimethylamino-alkine erhalten. Auf diese Weise ließen sich das 1-Dimethylamino-propin-(2) und das 1-Dimethylamino-heptin-(2) in 50%iger Ausbeute herstellen. Letztgenanntes tertiäres Amin wurde von *K. N. Campbell* und Mitarbeiter²³⁾ auch durch Mannich-Kondensation gewonnen, während das 1-Dimethylamino-propin-(2) durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem 1-Dimethylamino-2,3-dibrompropan von *J. von Braun* und Mitarbeiter²⁴⁾ dargestellt wurde. Durch Umsetzung mit Methyljodid wurden das N-Propargyl-trimethyl-ammoniumjodid und das N-Heptin-2-yl-trimethylammoniumjodid erhalten. Mit etwas niedrigerer Ausbeute wurde das 1-Dimethylamino-octin-(3), das von *K. N. Campbell* und Mitarbeiter²³⁾ durch Umsetzung von N,N-Dimethyl-brom-äthyl-amin mit 1-Natrium-hexin-(1) dargestellt wurde, sowie das 1-Dimethylamino-nonin-(4), welches von den genannten Autoren aus 1-Chlor-nonin-(4) und Dimethylamin bereitet wurde, und das 1-Dimethylamino-decin-(5) gewonnen.

Bei der Aufbereitung des 1-Dimethylamino-octin-(3) und des 1-Dimethylamino-nonin-(4) fällt noch eine höher siedende Fraktion an, die sich jeweils als das Mono-

²²⁾ *J. W. Batty* und *B. C. Weedon*, *J. Chem. Soc. (London)* 1949, 786.

²³⁾ *K. N. Campbell*, *F. C. Fatora* und *B. K. Campbell*, *J. Org. Chem.* 17, 1141 (1952).

²⁴⁾ *J. v. Braun*, *R. Fußgänger* und *M. Kühn*, *Liebigs Ann. Chem.* 445, 201 (1925).

jodwasserstoff-Additionsprodukt erwies. Durch Abspaltung von Jodwasserstoff mit alkoholischer Kalilauge waren die Verbindungen in die vorgenannten tertiären Amino-alkine überföhrbar. In der Tabelle 4 sind die dargestellten Dimethylamino-alkine aufgeföhrt.

Tabelle 4
Siedepunkte der Dimethylamino-alkine und Schmelzpunkte der zugehörigen Oxalate

Dimethylamino-alkin	Siedepunkt	Ausbeute	Schmelzpunkt des Oxalats
1-Dimethylamino-propin-(2)	78—80°	52%	122—123°
1-Dimethylamino-heptin-(2)	111° ₉₀	56%	107—108°
1-Dimethylamino-octin-(3)	81° ₁₀	25%	136—137°
1-Dimethylamino-nonin-(4)	98° ₁₀	15%	131—132°
1-Dimethylamino-decin-(5)	110° ₁₁	35%	128—129°

Beschreibung der Versuche*)

Heptin-(2)-ol-(1): Die Darstellung erfolgte nach der früher²⁴⁾ für Butin-(2)-ol-(1) beschriebenen Weise aus 2 Mol Hexin-(1)-yl-(1)-magnesiumbromid und Formaldehyd. Ausbeute 178 g (74% d. Th.) Heptin-(2)-ol-(1), $K_{p_{50}}$ 113—114°.

Pentin-(3)-ol-(1): Zu einer kräftig geröhrtten Lösung von 2 Mol Propin(1)-yl-(1)-magnesiumbromid in 600 ml Äther, die mit einer Eis-Kochsalzmischung geköhlt ist, wird ein Gemisch von 132 g (3 Mol) Äthylenoxyd und 50 ml Äther getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der inzwischen erstarrte Kolbeninhalt wird durch vorsichtige Zugabe von Eis und 10%iger Schwefelsäure zersetzt. Die organische Phase wird in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet.

Die Destillation ergab 215 g eines aus Pentin-(3)-ol-(1) und Äthylenbromhydrin bestehenden Gemisches, $K_{p_{120}}$ 98—102°. Die Isolierung des Pentinols wurde nach zwei verschiedenen Methoden durchgeföhrt.

a) Zu 55 g des Gemisches wird unter Röhren eine Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in 35 ml Wasser getropft. Zur Verjagung des sogleich entstehenden Äthylenoxyds wird das Reaktionsgut 10 Minuten auf einem Wasserbad von 30—50° C erwärmt. Die organische Phase wird in Äther aufgenommen.

Die Destillation ergab 7 g Pentin-(3)-ol-(1), $K_{p_{120}}$ 102—104°; außerdem ging noch eine höhere Fraktion, $K_{p_{120}}$ 110—120°, über.

b) Eine Lösung von 52 g Kaliumcyanid in 80 ml Wasser wird mit 160 g Gemisch versetzt. Nach einiger Zeit tritt Erwärmung auf, das Reaktionsgemisch färbt sich braun und Kaliumbromid kristallisiert aus.

Am folgenden Tage wird das Reaktionsgut ausgeäthert.

Die Destillation ergab 31 g Pentin-(3)-ol-(1), $K_{p_{120}}$ 102—103°. Insgesamt wurden also 38 g (23% d. Th.) Pentinol isoliert.

Octin-(3)-ol-(1): Zu einer kräftig geröhrtten Lösung von 2 Mol Hexin-(1)-yl-(1)-magnesiumbromid in 500 ml Äther, die von einer Eis-Kochsalzmischung geköhlt ist, wird langsam ein Gemisch von 132 g (3 Mol) Äthylenoxyd und 50 ml Äther getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgut noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der inzwischen erstarrte Kolbeninhalt wird durch Zugabe von Eis und 10%iger

*) Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeföhrt

²⁴⁾ K. E. Schulte und K. Ph. Reiß, Chem. Ber. 87, 964 (1954).

Schwefelsäure allmählich zersetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird die organische Phase in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet.

Die fraktionierte Destillation ergab 105 g (45% d. Th.) Octin-(3)-ol-(1), $K_{P_{15}}$ 96—98°; ferner wurden 180 g Äthylendibromhydrin erhalten und 20 g 1-Hexin zurückgewonnen.

1-Brom-1-hexin: Zu einer Lösung von 180 g Kaliumhydroxyd in 800 ml Wasser werden bei 0° C unter Rühren 25 ml Brom getropft. Die nun Kaliumhypobromit enthaltende Lösung wird mit 45 g (0,55 Mol) 1-Hexin versetzt und dann 18 Stunden bei Raumtemperatur stark gerührt. Die organische Phase wird in Petroläther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet.

Die Destillation ergab 63 g (72% d. Th.) 1-Brom-1-hexin, $K_{P_{15}}$ 40—41°.

1-Brom-2-propin: Zu einer auf 0° C gekühlten Mischung von 224 g (4 Mol) absol. Propargylalkohol und 48 g absol. Pyridin werden unter Rühren 378 g Phosphortribromid, das mit 2 ml Pyridin versetzt ist, getropft. Anschließend wird das Reaktionsgut 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nun wird das Reaktionsgut auf ein Ölbad gebracht und das Propargylbromid abdestilliert. Nach einigem Stehen über Kaliumcarbonat erfolgt eine abermalige Destillation.

Es wurden 305 g (59% d. Th.) Propargylbromid, K_p 84° C erhalten.

1-Brom-2-heptin: In der vorstehend beschriebenen Weise wurden aus 112 g (1 Mol) Heptin-(2)-ol-(1), 2 g Pyridin und 280 ml Äther und 108 g (0,4 Mol) Phosphortribromid 120 g (70% d. Th.) 1-Brom-2-heptin, $K_{P_{50}}$ 106—107° erhalten; ferner gingen 15 g (5,9%) eines Monobromwasserstoff-Additionsproduktes, $K_{P_{50}}$ 134—138°, über.

1-Brom-3-pentin: Eine Mischung von 40 g (0,15 Mol) Phosphortribromid und 10 Tropfen Pyridin, die von einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt ist, wird langsam unter Rühren mit einem Gemisch aus 30 g (0,36 Mol) Pentin-(3)-ol-(1), 4,3 g Pyridin und 160 ml Äther versetzt.

Nach beendeter Zugabe wird unter Kühlung noch 5 Stunden gerührt und dann 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nun wird der flüssige Anteil auf Eis gegossen, die organische Phase mit Sodalösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wird der Rückstand mit 35 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird mit Natriumchlorid gesättigt und die organische Schicht in Petroläther aufgenommen.

Die über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne durchgeführte Destillation ergab 16 g (30% d. Th.) 1-Brom-3-pentin, $K_{P_{160}}$ 94—96°, und 11,5 g (14%) eines Monobromwasserstoff-Additionsproduktes, $K_{P_{160}}$ 135—136°.

1-Brom-3-octin: Das 1-Brom-3-octin wurde nach dem bei der Darstellung des 1-Brom-3-pentins benutzten Verfahren gewonnen. Ein Ansatz von 1,55 Mol Octin-(3)-ol-(1) ergab 83 g (28,5% d. Th.) 1-Brom-3-octin, $K_{P_{20}}$ 96—97°, und 82 g (19,7%) eines Monobromwasserstoff-Additionsproduktes, $K_{P_{20}}$ 125—126°.

1-Chlor-3-octin: Ein Gemisch von 92 g (0,73 Mol) Octin-(3)-ol-(1), 58 g (0,73 Mol) Pyridin und 75 ml Äther wird unter Rühren zu einer Mischung von 95 g (0,8 Mol) Thionylchlorid und 75 ml Äther getropft, so daß letztere im Sieden bleibt. Nun wird der Äther abgetrennt, und nach Zugabe von 10 g Thionylchlorid wird noch 1 Stunde erhitzt. Auf Zugabe von 400 ml Wasser wird die organische Schicht abgetrennt, mit Sodalösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Die Destillation ergab 80 g (76% d. Th.) 1-Chlor-3-octin, $K_{P_{14}}$ 74°.

1-Jod-3-octin: Zu einer Suspension von 126 g (0,84 Mol) Natriumjodid in 250 ml wasserfreiem Aceton werden bei Raumtemperatur unter Rühren 80 g (0,56 Mol) 1-Chlor-3-octin gegeben. Anschließend wird 20 Stunden unter ständigem Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wird das Aceton abdestilliert und das ausgeschiedene Natriumchlorid in wenig Wasser gelöst. Die sich dabei absetzende organische Phase

wird in Petroläther aufgenommen, mit 5%iger Natriumthiosulfatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Die Destillation ergab 56 g (42% d. Th.) 1-Jod-3-octin, Kp_{10} 102–103°.

1-Chlor-4-nonin: Zu 1,5 Mol 1-Natrium-1-hexin, die sich in 2,5 Liter flüssigem Ammoniak befinden, werden unter ständigem Rühren tropfenweise 235 g (1,5 Mol) Trimethylenchlorobromid im Verlauf von 1,5 Stunden gegeben. Anschließend wird noch 3 Stunden gerührt. Nach Verdunstung des flüssigen Ammoniaks im Stickstoffstrom wird der breiige Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Die sich abscheidende organische Phase wird in Petroläther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet.

Die Destillation ergab 71 g (30% d. Th.) 1-Chlor-4-nonin, Kp_{40} 115°.

1-Jod-4-nonin: Das 1-Jod-4-nonin wurde in der bei der Darstellung des 1-Jod-3-octins beschriebenen Weise gewonnen. Ein Ansatz mit 0,3 Mol 1-Chlor-4-nonin ergab 47 g (63% d. Th.) 1-Jod-4-nonin, Kp_{14} 119–120°.

1-Chlor-5-decin: Zu 2,7 Mol 1-Natrium-1-hexin, die sich in 3,5 Liter flüssigem Ammoniak befinden, werden unter kräftigem Rühren tropfenweise 480 g (2,8 Mol) Tetramethylenchlorobromid im Verlauf von 3 Stunden gegeben. Anschließend wird noch 4 Stunden gerührt. Nach Verdunstung des flüssigen Ammoniaks im Stickstoffstrom wird der breiige Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Die sich abscheidende organische Phase wird in Petroläther aufgefangen und über Natriumsulfat getrocknet.

Die Destillation ergab 213 g (46% d. Th.) 1-Chlor-5-decin, Kp_{30} 131°.

1-Jod-5-decin: Das 1-Jod-5-decin wurde nach der bei der Darstellung des 1-Jod-3-octins beschriebenen Arbeitsweise gewonnen. Ein Ansatz mit 0,5 Mol 1-Chlor-5-decin ergab 106 g (80% d. Th.) 1-Jod-5-decin, Kp_{15} 140–142°.

Versuch zur Umsetzung von 1-Brom-1-hexin mit Hexamin:

a) Eine Lösung von 15,4 g (0,11 Mol) Hexamin in 100 ml Chloroform wird mit 16 g (0,1 Mol) 1-Brom-1-hexin versetzt. Dieses Gemisch wird 22 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung werden 120 ml Äther zugegeben; die entstehende Fällung wird abgetrennt. Das Filtrat wird mit 40 ml 25%iger Salzsäure eine halbe Stunde erwärmt. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und destilliert.

Der Niederschlag erwies sich als Hexamin. Es wurden 1,5 g (75%) unverändertes Hexamin zurückgewonnen. Die Destillation ergab 11,8 g (74%) 1-Brom-1-hexin.

b) Eine Lösung von 7,7 g (0,055 Mol) Hexamin in 50 ml Chloroform wird mit 8 g (0,05 Mol) 1-Brom-1-hexin 4 Monate in einem verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Die Aufarbeitung wurde wie vorstehend beschrieben durchgeführt. Dabei wurden 5,5 g (72%) Hexamin und 5,8 g (72%) 1-Brom-1-hexin zurückgewonnen.

Propin-(2)-yl-(1)-hexaminiumbromid: Zu einer Lösung von 30,8 g (0,22 Mol) Hexamin in 250 ml Chloroform werden 25,8 g (0,2 Mol) Propargylbromid gegeben. Innerhalb von 15 Minuten ist der gesamte Kolbeninhalt unter Selbsterwärmung zu einer kristallinen Masse erstarrt, die nach 2 Stunden abgesaugt wird.

Es wurden 48 g (90% d. Th.) Propin-(2)-yl-(1)-hexaminiumbromid, Fp . 196–197°, isoliert. Wurde das Reaktionsgemisch einen Tag stehengelassen, dann erhöhte sich die Ausbeute auf 97%. Das quartäre Salz ließ sich in Alkohol umkristallisieren.

Heptin-(2)-yl-(1)-hexaminiumbromid: In 250 ml Chloroform werden 31 g (0,22 Mol) Hexamin gelöst und mit 35 g (0,2 Mol) 1-Brom-2-heptin versetzt. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung auf. Eine sich bildende kristalline Fällung geht wieder in Lösung. Nach 2stündigem Stehen wird das Chloroform unter Anlegung eines Vakuums schnell ab-

destilliert. Der aus dem quartären Salz bestehende Rückstand wird mit Äther ausgewaschen.

Es wurden 60 g (95% d. Th.) Heptin-(2)-yl-(1)-hexaminiumbromid, Fp. 161—162°, isoliert. Beim Umkristallisieren des quartären Salzes in heißem Alkohol trat weitgehend Verharzung ein.

Versuch zur Umsetzung des 1-Brom-3-pentins mit Hexamin: Eine Lösung von 6,1 g (0,044 Mol) Hexamin in 50 ml Chloroform wird mit 6 g (0,04 Mol) 1-Brom-3-pentin versetzt. Das Gemisch wird 14 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt.

Es fielen 2,5 g (28%) Hexaminiumhydrobromid, Fp. 189—190°, aus. Die Zugabe von Äther zu dem Rückstand bewirkte die Ausfällung eines braunen von Hexamin durchsetzten Öles. Die Destillation nach der Behandlung mit Salzsäure führte zur Verharzung.

Versuche zur Umsetzung von 1-Brom-3-octin mit Hexamin:

a) Es wird eine Lösung von 42 g (0,22 Mol) 1-Brom-3-octin und 35 g (0,25 Mol) Hexamin in 350 ml Chloroform bereitet und 32 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wird allmählich dunkelfarbig und dickflüssig. Nach 15 Stunden wird das ausgefallene Salz abgetrennt.

Insgesamt wurden 20 g (41%) Hexaminiumhydrobromid, Fp. 189—190° (unkorr.), gewonnen. Der Rückstand war verharzt.

b) Bei Durchführung des Versuches mit Methylenchlorid als Lösungsmittel wurden 45% Hexaminiumhydrobromid, Fp. 189—190° (unkorr.), isoliert. Die Lösung färbte sich nur gelb, verharzte aber bei der Destillation.

c) Es wird eine Lösung von 7 g (0,037 Mol) 1-Brom-3-octin und 5,6 g (0,04 Mol) Hexamin bereitet und 5 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Zusatz von Äther wurden 6 g eines halogenhaltigen, aber überwiegend aus Hexamin bestehenden Salzes und 4 g (57%) 1-Brom-3-octin isoliert. Der Rückstand war verharzt.

Octin-(3)-yl-(1)-hexaminiumjodid: Zu einer Lösung von 18 g (0,13 Mol) Hexamin in 140 ml Chloroform werden 29 g (0,12 Mol) 1-Jod-3-octin gegeben. Das Gemisch wird 7 Tage bei Raumtemperatur belassen. Der auskristallisierte Niederschlag wird abfiltriert und mit Äther nachgewaschen.

Es wurden 8,5 g (19%) Octin-(3)-yl-(1)-hexaminiumjodid, Fp. 136—137° (unkorr.), isoliert. Nach 14tägigem Stehen erhöhte sich die Ausbeute auf 35%, wenn das Chloroform nach und nach durch Anlegung eines Vakuums bis auf einen Rest entfernt wurde. Die Substanz löste sich in Chloroform und spaltete beim Erhitzen in Chloroform oder Alkohol unter Verharzung Hexaminiumhydrojodid, Fp. 189—190° (unkorr.), ab.

Nonin-(4)-yl-(1)-(hexaminiumjodid):

a) Zu einer Lösung von 29,4 g (0,21 Mol) Hexamin in 200 ml Chloroform werden 47 g (0,19 Mol) 1-Jod-4-nonin gegeben. Das Gemisch wird 32 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wird allmählich dunkelfarbig. Nach 15 Stunden wird das ausgefallene Salz abgetrennt.

Insgesamt wurden 33 g (64%) Hexaminiumhydrojodid, Fp. 189—190° (unkorr.), gewonnen. Die Aufarbeitung des Filtrates ergab 4,5 g (15%) Hexamin und 3 g (6,5%) 1-Jod-4-nonin neben Verharzungsprodukten.

b) Es wird eine Lösung von 15,4 g (0,11 Mol) Hexamin und 25 g (0,1 Mol) 1-Jod-4-nonin in 120 ml Chloroform bereitet und 7 Tage bei Raumtemperatur belassen. Die auf Zugabe von 135 ml Äther entstehende Fällung wird abgetrennt und mit Äther nachgewaschen.

Es wurden 29 g (ca. 75%) mit Hexamin verunreinigtes Nonin-(4)-yl-(1)-hexaminiumjodid isoliert. Der Schmelzpunkt trat nach mehrmaliger Umfällung aus Chloroform unter

Zersetzung zwischen 118° und 129° ein. Beim Erwärmen des quartären Salzes in Chloroform oder Alkohol trat Abspaltung von Hexaminiumhydrojodid, Fp. 189—190° (unkorr.), ein.

c) Wird ein in gleicher Weise bereiteter Ansatz längere Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt, dann kristallisiert ein Niederschlag aus, der aus Hexaminiumhydrojodid besteht.

Nach 11 Tagen wurden 4 g (15%) Hexaminiumhydrojodid, Fp. 189—190° (unkorr.), isoliert. Aus dem Rückstand ließen sich mittels Äther 24 g (ca. 62%) Nonin-(4)-yl-(1)-hexaminiumjodid ausfällen.

Versuch zur Umsetzung von 1-Chlor-5-decin mit Hexamin: Eine Lösung von 7,7 g (0,055 Mol) Hexamin in 60 ml Chloroform wird mit 8,6 g (0,05 Mol) 1-Chlor-5-decin versetzt. Dieses Gemisch wird 19 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.

Es fiel 1 g (11%) Hexaminiumhydrochlorid, Fp. 189—190° (unkorr.), aus. Die Aufarbeitung des Rückstandes ergab 4,5 g (60%) Hexamin und 5,3 g (62%) 1-Chlor-5-decin.

Decin-(5)-yl-(1)-hexaminiumjodid:

a) Eine Lösung von 7,7 g (0,055 Mol) Hexamin in 60 ml Chloroform wird mit 13,2 g (0,05 Mol) 1-Jod-5-decin versetzt. Dieses Gemisch wird 23 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt; es wird allmählich dunkelfarbig und dickflüssig.

Es fielen 5 g (37%) Hexaminiumhydrojodid, Fp. 189—190° (unkorr.), aus. Die Aufarbeitung des Rückstandes ergab die Ausfällung eines von Hexamin durchsetzten Öles und hinterließ eine größere Menge an Verharzungsprodukten.

b) Es wird eine Lösung von 15,4 g (0,11 Mol) Hexamin in 120 ml Chloroform bereit und mit 26,4 g (0,1 Mol) 1-Jod-5-decin versetzt. Dieses Gemisch wird 7 Tage bei Raumtemperatur belassen. Die auf Zugabe von 135 ml Äther entstehende Fällung wird abgetrennt und mit Äther ausgewaschen.

Es wurden 34 g (ca. 85%) mit Hexamin verunreinigtes Decin-(5)-yl-(1)-hexaminiumjodid isoliert. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaliger Umfällung aus Chloroform zwischen 115 und 132° (Zers.). Beim Erwärmen des quartären Salzes in Chloroform oder Alkohol trat Abspaltung von Hexaminiumhydrojodid, Fp. 189—190° (unkorr.), unter Verharzung ein.

c) Wird ein in gleicher Weise bereiteter Ansatz (0,15 Mol 1-Jod-5-decin) längere Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt, dann kristallisiert ein Niederschlag aus, der aus Hexaminiumhydrojodid besteht.

Nach 11 Tagen wurden 10 g (25%) Hexaminiumhydrojodid, Fp. 189—190° (unkorr.), abgetrennt. Aus dem Rückstand ließen sich mittels Äther 42 g (ca. 69%) Decin-(5)-yl-(1)-hexaminiumjodid ausfällen.

Äthylhexaminiumbromid:

a) Eine Lösung von 15,4 g (0,11 Mol) Hexamin in 120 ml Chloroform wird mit 11 g (0,1 Mol) Äthylbromid versetzt. Dieses Gemisch wird 67 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt.

Es wurden 23 g (90%) Äthylhexaminiumbromid, Fp. 162° (unkorr.), erhalten.

b) Ein gleicher Ansatz wird 2 Tage bei Raumtemperatur belassen. Nach etwa 20 Minuten trübt sich der Kolbeninhalt und Kristalle beginnen sich abzusetzen.

Es wurden 23 g (90%) Äthylhexaminiumbromid, Fp. 162° (unkorr.), isoliert.

n-Butyl-(1)-hexaminiumbromid:

a) Zu einer Lösung von 15,4 g (0,11 Mol) Hexamin in 120 ml Chloroform werden 13,7 g (0,1 Mol) n-Butylbromid gegeben. Dieses Gemisch wird 21 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

Nach 10stündigem Sieden wurden 12,5 g (43%) Butylhexaminiumbromid, Fp. 153 bis 158° (unkorr.), abfiltriert. Das am Ende der Reaktion abgetrennte Salz (4 g) erwies sich als Hexaminiumhydrobromid, Fp. 189—190° (unkorr.).

b) Ein zweiter Ansatz wird 12 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Schon am zweiten Tag tritt eine schwache Kristallisation ein.

Es wurden 14 g (50%) Butylhexaminiumbromid, Fp. 152° (unkorr.), abgetrennt. Die Aufarbeitung des Rückstandes ergab 5,6 g (37%) Hexamin und 4,1 g (30%) n-Butylbromid.

n-Octyl-(1)-hexaminiumbromid:

a) Eine Lösung von 7,7 g (0,055 Mol) Hexamin, 9,65 g (0,05 Mol) n-Octylbromid und 60 ml Chloroform wird 21 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.

Es fielen 7,5 g (68%) Hexaminiumhydrobromid, Fp. 189—190° (unkorr.), aus. Die Zugabe von Äther zu dem Filtrat bewirkte eine geringe Ausfällung von Hexamin. Die nach der Behandlung mit Salzsäure erfolgte Destillation führte zur Verharzung.

b) Ein in gleicher Weise bereiteter Ansatz wird 12 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das entstehende Kristallisat wird abgetrennt. Das Filtrat wird mit Äther versetzt, die eintretende Fällung isoliert und mit Äther ausgewaschen.

Der kristalline Niederschlag erwies sich als Hexaminiumhydrobromid, Fp. 189—190° (unkorr.); die Ausbeute betrug 9% (1 g).

$C_6H_{13}N_4Br$ (221)	Ber.: 32,57 C	5,88 H	25,34 N	36,21 Br
	Gef.: 32,6 „	5,77 „	26,12 „	37,9 „

Die auf Zugabe von Äther entstandene Fällung enthielt das mit Hexamin verunreinigte Octylhexaminiumbromid, Fp. 138—156° (Zers.); es wurden 10 g (ca. 60% d. Th.) isoliert.

Die Darstellung der Aminoalkine wurde folgendermaßen durchgeführt: 0,1 Mol Alkylhexaminiumhalogenid wird in 180 ml Äthanol gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 40 ml 38%iger Salzsäure, die nach einiger Zeit eine Fällung von Ammoniumchlorid hervorruft. Nach 4 Tagen wird die überstehende Flüssigkeit abgehoben und zur Trockne destilliert. Der überwiegend aus salzsaurem Alkylamin bestehende Rückstand wird mit 30%iger Natronlauge bis zum Auftreten einer stark alkalischen Reaktion versetzt und dann ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Zur Identifizierung wurden die Aminoalkine in die sauren Oxalate überführt: Das in etwas absol. Äther gelöste Amin wird zu einer im Überschuß befindlichen 5%igen ätherischen Lösung von wasserfreier Oxalsäure gegeben. Das sofort ausfallende Oxalat wird abgetrennt und aus Alkohol umkristallisiert.

1-Amino-2-propin: Zu einer Lösung von 15,4 g (0,11 Mol) Hexamin in 180 ml Äthanol werden 12,9 g (0,1 Mol) 1-Brom-2-propin gegeben. Das Gemisch wird nach 4stündigem Stehen mit 40 ml 38%iger Salzsäure versetzt.

Es wurden 3 g (54% d. Th.) 1-Amino-2-propin, Kp. 85°, Fp. des Oxalates 140—141° (unkorr.), gewonnen.

$C_5H_7NO_4$ (145)	Ber.: 41,36 C	4,83 H	9,65 N
	Gef.: 41,21 „	4,9 „	9,54 „

4-Methylidenthiazolidin-2-thion: Es wird eine Mischung aus 6 ml Äthanol, 1,1 g (0,02 Mol) 1-Amino-2-propin und 1,8 g (0,024 Mol) Schwefelkohlenstoff bereitet. Diese wird nach Abklingen der Selbsterwärmung noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird der Alkohol abdestilliert und der erstarrte Rückstand mehrmals aus Äthanol kristallisiert.

Es wurden 2,4 g (92% d. Th.) 4-Methylidenthiazolidin-2-thion, Fp. 124° (unkorr.), isoliert.

$C_4H_5NS_2$ (131)	Ber.: 36,7 C	3,82 H	10,68 N	48,8 S
	Gef.: 37,17 „	4,05 „	10,54 „	47,82 „

1-Amino-2-heptin: Zu einer Lösung von 15,4 g (0,11 Mol) in 180 ml Hexamin-Äthanol werden 17,5 g (0,1 Mol) 1-Brom-2-heptin gegeben. Das Gemisch wird nach 4stündigem Stehen mit 40 ml 38%iger Salzsäure versetzt.

Es wurden 7 g (63% d. Th.) 1-Amino-2-heptin, Kp_{50} 95°, Fp. des Oxalats 160—161° (unkorr.), gewonnen.

$C_9H_{15}NO_4$ (201)	Ber.: 53,71 C	7,48 H	6,98 N	
	Gef.: 53,98 „	7,57 „	7,3 „	

4-Pentylidenthiazolidin-2-thion: Zu 25 ml Äthanol werden 5,5 g (0,05 Mol) 1-Amino-2-heptin und 4,5 g (0,06 Mol) Schwefelkohlenstoff gegeben. Nach Abklingen der Selbsterwärmung wird das Gemisch noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird der Alkohol abdestilliert und der erstarrte Rückstand mehrmals aus Äthanol kristallisiert.

Es wurden 9 g (90% d. Th.) 4-Pentylidenthiazolidin-2 thion, Fp. 93° (unkorr.), isoliert.

$C_8H_{13}NS_2$ (187)	Ber.: 51,4 C	7,45 N	6,95 H	34,2 S
	Gef.: 51,55 „	7,3 „	7,12 „	34,33 „

1-Amino-3-octin: Bei einem Ansatz von 0,075 Mol wurden 4,5 g (48% d. Th.) 1-Amino-3-octin, Kp_8 66°, Fp. des Oxalats 153—154° (unkorr.), gewonnen.

$C_{10}H_{17}NO_4$ (215)	Ber.: 55,8 C	7,91 H	6,5 N	
	Gef.: 55,37 „	8,18 „	6,27 „	

1-Amino-4-nonin: Ein Ansatz von 0,075 Mol ergab 1,5 g (14,8%) 1-Amino-4-nonin, Kp_{10} 86°, Fp. des Oxalats 143—144° (unkorr.), und 1,5 g einer jodhaltigen Verbindung, Kp_{10} 115°, Fp. des Oxalats 187—188° (unkorr.).

Letztere stellt vermutlich ein Jodwasserstoff-Additionsprodukt dar. Die Destillation ließ einen größeren Anteil Harz zurück.

$C_{11}H_{19}NO_4$ (229)	Ber.: 57,6 C	8,31 H	6,11 N	
	Gef.: 57,43 „	8,52 „	5,88 „	

1-Amino-5-decin:

a) Bei einem Ansatz von 0,075 Mol wurden 3,2 g (1% d. Th.) 1-Amino-5-decin, Kp_{13} 105°, Fp. des Oxalats 135—136° (unkorr.), isoliert. Die Destillation führte zur Verharzung.

$C_{12}H_{21}NO_4$ (243)	Ber.: 59,25 C	8,64 H	5,77 N	
	Gef.: 58,89 „	8,77 „	6,09 „	

b) Wurde ein Ansatz von 0,045 Mol eine Woche bei Raumtemperatur aufbewahrt, so wurden lediglich 3 g eines jodhaltigen Destillats, Kp_9 139—140°, gewonnen.

Die Darstellung der Dimethylaminoalkine wurde folgendermaßen durchgeführt: 0,1 Mol Alkylhexaminumhalogenid wird in einer Mischung von 87 g (1,6 Mol) 85%iger Ameisensäure und 100 g (1 Mol) 35% Formaldehydlösung gelöst. Diese Lösung wird etwa 5—7 Stunden bis zum Nachlassen der Gasbildung auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird das Gemisch mittels 30%iger Natronlauge alkalisiert und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Zur Identifizierung wurden die Dimethylaminoalkine in die sauren Oxalate überführt

1-Dimethylamino-2-propin: Zur Isolierung des 1-Dimethylamino-2-propin wird das Reaktionsgemisch mit 60 ml 38%iger Salzsäure im Vakuum zur Trockne destilliert und dann erst alkalisiert.

Die Destillation ergab 4,3 g (52% d. Th.) 1-Dimethylamino-2-propin, Kp 78—80°, Fp. des Oxalats 122—123° (unkorr.).

$C_7H_9NO_4$ (173)	Ber.: 48,55 C	6,37 H	8,08 N	
	Gef.: 48,66 „	6,5 „	8,25 „	

N-Propargyl-trimethylammoniumjodid: Es wird eine Mischung aus 0,83 g (0,01 Mol) 1-Dimethylamino-2-propin, 4 ml Äthanol und 1,42 g (0,01 Mol) Methyljodid bereitet und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich das quartäre Ammoniumsalz ab.

Das mehrmals in Alkohol umkristallisierte N-Propargyl-trimethylammoniumjodid wies einen Schmelzpunkt von 180° (unkorr.) auf.

1-Dimethylamino-2-heptin: Ein Ansatz von 0,083 Mol ergab 6,5 g (56% d. Th.) 1-Dimethylamino-2-heptin, Kp₉₀ 111°, Fp. des Oxalats 107—108° (unkorr.).

N-Heptin-(2)-yl-(1)-trimethylammoniumjodid: Eine Mischung von 1,39 g (0,01 Mol) 1-Dimethylamino-2-heptin, 3 ml Äthanol und 1,42 g (0,01 Mol) Methyljodid wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich das quartäre Ammoniumsalz ab.

Das mehrmals in Alkohol umkristallisierte N-Heptin-(2)-yl-(1)-trimethylammoniumjodid wies einen Schmelzpunkt von 122° (unkorr.) auf.

$C_{10}H_{20}NJ$ (281)	Ber.: 42,7 C	7,12 H	4,98 N	45,2 J
	Gef.: 42,02 „	7,11 „	4,95 „	45,9 „

1-Dimethylamino-3-octin: Ein Ansatz von 0,066 Mol ergab 2,5 g (25% d. Th.) 1-Dimethylamino-3-octin, Kp₁₀ 81°, Fp. des Oxalats 136—137° (unkorr.), und 7,5 g (40%) des Monojodwasserstoff-Additionsproduktes, Kp₁₀ 129°, Fp. des Oxalats 164—165° (unkorrigiert). Bei der Destillation trat Zersetzung ein.

$C_{12}H_{21}NO_4$ (243)	Ber.: 59,23 C	8,66 H	5,76 N	
	Gef.: 59,29 „	8,74 „	5,59 „	
$C_{12}H_{22}NO_4J$ (371)	Ber.: 38,8 C	5,93 H	3,79 N	34,23 J
	Gef.: 38,72 „	5,45 „	4,14 „	36,23 „

1-Dimethylamino-4-nonin: Ein Ansatz von 0,08 Mol ergab 2 g (15% d. Th.) 1-Dimethylamino-4-nonin, Kp₁₀ 98°, Fp. des Oxalats 131—132° (unkorr.), und 5 g (17%) des Monojodwasserstoff-Additionsproduktes, Kp₁₀ 142°, Fp. des Oxalats 187—188° (unkorr.).

$C_{13}H_{23}NO_4$ (257)	Ber.: 60,7 C	8,93 H	5,44 N	
	Gef.: 60,19 „	8,91 „	5,55 „	
$C_{13}H_{24}NO_4J$ (385)	Ber.: 40,5 C	6,21 H	3,68 N	33,00 J
	Gef.: 40,56 „	5,9 „	3,94 „	34,06 „

5 g des Monojodwasserstoff-Additionsproduktes werden zu einer Lösung von 2,8 g Kaliumhydroxyd in 10 ml Methanol gegeben und 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.

Die Aufarbeitung ergab 1,8 g einer halogenfreien Verbindung, Kp₁₀ 98—99°, Fp. des Oxalats 130—131° (unkorr.). Bei der Destillation blieb Harz zurück.

1-Dimethylamino-5-decin: Bei einem Ansatz von 0,08 Mol wurden 5 g (35% d. Th.) 1-Dimethylamino-5-decin, Kp₁₁ 110°, Fp. des Oxalats 128—129° (unkorr.), gewonnen.

$C_{14}H_{25}NO_4$ (271)	Ber.: 62,00 C	5,17 N	9,23 H	
	Gef.: 62,04 „	5,23 „	9,43 „	