

sich bei etwa 260° schwärzt; eine Eisenbestimmung ergab folgenden Werth:

Ber. für $C_3H_{10}N_2O \cdot (H_4FeC_6N_6)_2$	Gefunden
Fe 14.14	14.14 pCt.

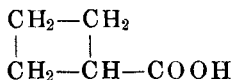
Das salzsaure Oxytrimethylendiamin (Diamidohydrin) ist bereits von A. Claus <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Ammoniak auf Dichlorhydrin erhalten worden; das Salz war jedoch unter diesen Umständen mit salzsaurem Glycidamin und Salmiak vermischt und seine Reinigung gelang nur einmal mit äussersten Schwierigkeiten, weshalb genannter Forscher keine diesen interessanten Körper charakterisirenden Eigenschaften angeben konnte.

#### 495. Martin Freund und Edward Gudeman: Ueber Derivate des Tetramethylens.

[Aus dem I. chem. Univ.-Lab. No. DCCXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Freund.)

Nachdem A. W. Hofmann <sup>2)</sup> gezeigt hat, dass das Benzamid unter dem Einfluss einer alkalischen Bromlösung in Anilin übergeht, schien es nicht ganz ohne Interesse zu untersuchen, ob Amide von Carbonsäuren anderer Kohlenstoffringe bei gleicher Behandlungsweise in Amine verwandelt werden können. Wir haben zu diesem Zweck das Amid der Tetramethylencarbonsäure



bereitet, welche im Jahre 1883 von W. H. Perkin (jun.) <sup>3)</sup> dargestellt worden ist; aber trotz aller Modificationen der Reactionsbedingungen ist es uns nicht gelungen die erhoffte Umsetzung zu beobachten. Dieses ungünstige Resultat hat uns nicht allzusehr überrascht, da, wenn auch die Tetramethylencarbonsäure sonst sich völlig wie eine gesättigte Säure<sup>4)</sup> verhält, Perkin merkwürdigerweise nicht im Stande war, das freie Tetramethylen daraus zu erhalten <sup>4)</sup>. Neuerdings hat nun

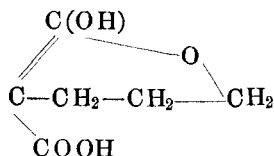
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 36.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2737.

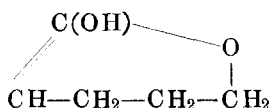
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1793.

<sup>4)</sup> Journ. chem. soc. 1887, 229.

A. Michael<sup>1)</sup> in seiner Abhandlung über die Constitution des Natriumacetessigesters für die Tetramethyldicarbonsäure die Formel



aufgestellt. Dieselbe erscheint nach der von Perkin<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Nomenclatur somit als Hydroxydihydrohexoncarbonsäure. Der Monocarbonsäure muss dann folglich die Formel



zukommen. Bei einer solchen Auffassung kann es nicht Wunder nehmen, wenn die Ueberführung in den Kohlenwasserstoff resp. das Amin nicht von Statten geht. Gegen eine derartige Constitution spricht aber eine Reihe von Erscheinungen, welche Perkin bereits beobachtet hat; so wird beispielsweise die Monocarbonsäure weder von Brom noch von Bromwasserstoff angegriffen; ferner wird bei der Destillation ihres Calciumsalzes mit ameisensaurem Kalk der entsprechende Aldehyd in glatter Reaction gebildet<sup>3)</sup>.

Wir haben es mit Rücksicht auf diese Constitutionsfrage für nützlich erachtet, die Eigenschaften der Säure etwas näher zu studiren. Aber auch die von uns angestellten Versuche sprechen gegen die Michael'sche Auffassung. Das Ammoniumsalz, gewonnen durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Säure, geht beim Erhitzen auf 200° unter Wasserabspaltung in das Amid über, welches bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid das entsprechende Nitril liefert. Letzteres nimmt bei der Reduction mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung 4 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in ein primäres Amin. Ein Gemenge der freien Säure mit absolutem Alkohol wird beim Sättigen mit Salzsäure leicht ätherificirt; mit Phosphorchlorid digerirt, geht die Säure in ihr Chlorid über, welches leicht in das Anhydrid übergeführt werden kann.

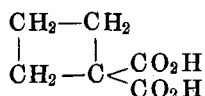
Alle diese Reactionen sind bei Annahme der Michael'schen Formel unerklärlich, während man sie leicht versteht, wenn man die Verbindung als Tetramethyldicarbonsäure auffasst. So lange also

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. 1888, 500.

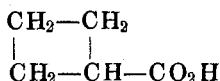
<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. 1887, 705.

<sup>3)</sup> Journ. chem. soc. 1887, 238.

nicht weitere Beweise erbracht sind, ist der durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester entstehende Körper als der Aether einer Säure von der Formel



aufzufassen, und der durch Abspaltung von Kohlensäure hieraus gewonnenen Verbindung kommt somit die Constitution

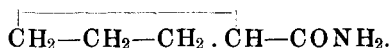


zu.

#### Darstellung der Tetramethylencarbonsäure.

Die Darstellung der Säure erfolgte im Wesentlichen nach den Angaben Perkin's, indem man 1 Mol. Malonsäureäther 1 Mol. Trimethylenbromid und 2 Atome Natrium in alkoholischer Lösung aufeinander reagiren liess. Der erhaltene Dicarbonsäureäther wurde verseift, die Säure in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand ohne weitere Reinigung der Destillation unterworfen. Auf diese Weise wurden etwa 8 pCt. der theoretischen Ausbeute an Monocarbonsäure erhalten.

#### Tetramethylencarbonsäureamid,



Leitet man trockenes Ammoniakgas in die Monocarbonsäure ein, so entsteht nach einiger Zeit eine weisse Salzmasse, welche das Ammoniumsalz vorstellt. Wird letzteres in Einschlussröhren 7 bis 8 Stunden auf etwa 230—250° erhitzt, so geht bei der Destillation des Reactionsproductes bei circa 240° ein schöner weisser Körper über, welcher aus concentrirter alkoholischer Lösung in Blättchen vom Schmelzpunkt 138° erhalten wird. Die Ausbeute beträgt etwa 50 bis 60 pCt. Der Körper ist in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich und lässt sich sublimiren. Die Analysen führten zu der Formel  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

0.2 g Substanz gaben 0.1676 g Wasser, 0.4431 g Kohlensäure.

0.1781 g Substanz 21.2 ccm Stickstoff, bei 20° C. und 756.8 mm Barometer.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	60.60	60.45	—	
H	9.09	9.30	—	›
N	14.14	—	14.43	›

## Einwirkung von Brom und Alkali auf das Amid.

Wenn auch die angestellten Versuche resultatlos verliefen, so sollen dieselben dennoch, um vielleicht späteren Bearbeitern Zeit und Mühe zu ersparen, kurz beschrieben werden. Hierbei sei erwähnt, dass, wie wir einer Privatmittheilung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann entnehmen, es bisher nicht gelungen ist, die Amide ungesättigter Säuren von der Formel  $C_n H_{2n-2} O_2$  in Amine überzuführen.

1. 10 g Amid (1 Mol.) wurden mit 16.2 g Brom (1 Mol.) übergossen; das Amid löst sich dabei unter starker Wärmeentwicklung schnell auf. Zu der Flüssigkeit wurde so lange 10 procentige Kalilauge hinzugesetzt, bis die rothe Farbe verschwunden war und das Gemisch sodann in 30 procentige Kalilauge eingetragen. Bei der Destillation machte sich ein starker Isonitrilgeruch bemerkbar; doch liess sich beim Verdampfen der verdünnten Salzsäure, welche als Vorlage gedient hatte, nur etwas Chlorammonium nachweisen.

2. Der Versuch wurde hierauf nach der von Hoogewerff und van Dorp<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Modification in der Weise wiederholt, dass man das Amid direct mit der Auflösung von Brom in Alkali behandelte. Auch hier wurde nur das Auftreten von Salmiak beobachtet.

3. Bei einem dritten Versuch wurde das braune Oel, welches sich bei Zusatz von verdünnter Kalilauge zur Bromlösung gewöhnlich ausscheidet, von der Flüssigkeit getrennt und mit concentrirtem Alkali in der Kälte behandelt. Dabei verwandelte es sich in schöne, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt  $138^{\circ}$ , welche also nichts anderes als unverändertes Amid waren.

4. Ein vierter Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Nachdem 5 g Amid in 8 g Brom unter Eiskühlung gelöst worden waren, fügte man einen grossen Ueberschuss 10 procentiger Kalilauge zu dem Gemisch und destillirte schnell. Dabei ging zuerst Ammoniak, später etwas Isonitril und endlich eine geringe Menge von einer Base über, welche stark alkalisch reagirte und die Isonitrilreaction gab. Die vorgelegte Salzsäure hinterliess beim Verdunsten ein Salzgemisch, welches durch wiederholte Behandlung mit Alkohol vom Salmiak befreit wurde. Das in Alkohol lösliche Salz wurde in die Platinverbindung verwandelt und analysirt.

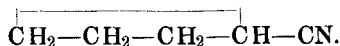
	Berechnet für	Gefunden	
Platinsalmiak	$[(C_4 H_7) N H_2 \cdot H Cl]_2 Pt Cl_4$	I.	II.
Pt	44.17	38.66	38.14 pCt.
	35.56		

Das Salz war somit noch mit Salmiak verunreinigt, doch reichte die vorhandene Substanz zu weiterer Trennung nicht aus.

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 6, 373.

5. Nachdem Versuche, durch Einwirkung von 2 Mol. Amid auf 1 Mol. Brom zu einem Harnstoffderivat zu gelangen, sich ebenfalls erfolglos erwiesen hatte, wurden die Arbeit nach dieser Richtung hin aufgegeben.

Tetramethylencarbonsäurenitril,



5 g Amid wurden mit einem Ueberschuss von Phosphorsäureanhydrid (12 g) aus einer Retorte destillirt und das übergehende Oel fractionirt. Man gewinnt so eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 150°, (uncorr.), welche beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung in das Salz der Tetramethylencarbonsäure übergeht. Die Analysen ergaben Folgendes:

0.1858 g Substanz gaben 0.1450 g Wasser, 0.5028 g Kohlensäure.

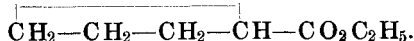
Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N		Gefunden
C	74.07	73.78 pCt.
H	8.64	8.66 »

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach der Meyer'schen Methode ausgeführt.

0.02 g Substanz gaben 6.1 ccm bei 764 mm und 25° C.

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N		Gefunden
	40.5	41.0

Tetramethylencarbonsäureäthyläther,

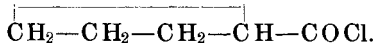


Dieser Körper ist bereits von Perkin <sup>1)</sup> aus dem Silbersalz der Säure mittelst Jodäthyl dargestellt worden. Wir haben ihn in folgender Weise bereitet: 5 g Säure wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, welches mit Aether ausgezogen und dann fractionirt wurde. Wir haben den Siedepunkt bei 159—162° beobachtet, während ihn Perkin bei 148—155° angiebt.

0.1936 g Substanz gaben 0.1665 g Wasser, 0.4646 g Kohlensäure.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden
C	65.62	65.44 pCt.
H	9.38	9.55 »

Tetramethylencarbonsäurechlorid,



6 g Säure wurden mit 3 g Phosphortrichlorid in einem Siedekölbchen erhitzt. Nach öfterem Fractioniren wurde so ein farbloses, an der

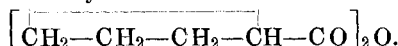
<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 1887, 12.

Luft stark riechendes Liquidum vom Siedepunkt 142—143° erhalten.  
Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.5186 g Substanz gaben 0.6342 g Chlorsilber.

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O Cl		Gefunden
Cl	29.95	30.44 pCt.

Tetramethylencarbonsäureanhydrid,



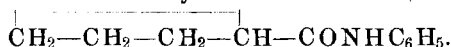
3 g des Säurechlorides wurden mit 6 g des Natriumsalzes gemischt und der Destillation unterworfen. Die Reaction ist sehr heftig. Nach zweimaligem Fractioniren siedete die Flüssigkeit bei 160°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0.2001 g Substanz gaben 0.1422 g Wasser, 0.4818 g Kohlensäure.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>		Gefunden
C	65.93	65.67 pCt.
H	7.69	7.89 »

Tetramethylencarbonanilid,



Wird das Säureamid mit Anilin bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung unter Rückfluss gekocht und das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure behandelt, so scheidet sich ein Körper aus, der aus Alkohol in langen, spitzen Nadeln, Schmelzpunkt 111°, krystallisirt. In kaltem Wasser ist er nicht, in heissem etwas löslich.

0.1892 g Substanz ergaben 0.1341 g Wasser, 0.5200 g Kohlensäure.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO		Gefunden
C	75.43	75.05 pCt.
H	7.43	7.87 »

Tetramethylenmethyamin (Tetramethylenylamin),



Wenn man das Säurenitril (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> = CH—CN (4 g) in absolutem Alkohol (30—40 ccm) löst und in diese Lösung Natrium (8 g) allmählich einträgt, so wird Wasserstoff addirt und das entsprechende Amin gebildet. Zur Isolirung desselben leitet man Dampf durch das Reactionsproduct, fängt das Destillat in Salzsäure auf und dampft letztere zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahirt, um Spuren von Salmiak zu entfernen, und der Auszug eingedampft. Das neue Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Durch Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung wird es prachtvoll krystallisirt gewonnen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 234—236°. Die Analyse lieferte den Beweis, dass durch die starke

Reduction eine Sprengung des Ringes nicht eingetreten ist. In diesem Falle wäre die Bildung eines Amins der fünften Reihe zu erwarten gewesen.

0.2020 g Substanz gaben 0.1828 g Wasser, 0,3640 g Kohlensäure.

0.2000 g Substanz gaben 19.4 ccm Stickstoff bei 20° und 761 mm Bar.

0.5002 g Substanz gaben 0.5838 g Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl$	für $C_5H_9NH_2 \cdot HCl$	I.	II.	III.
C	48.58	49.38	49.15	—	— pCt.
H	11.33	9.88	10.05	—	— »
N	11.33	11.51	—	11.82	— »
Cl	28.74	29.26	—	—	28.97 »

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates fällt ein schön krystallisiertes Doppelsalz.

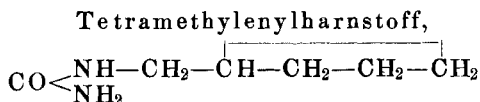
0.3720 g Substanz gaben 0.1257 g Platin.

Ber. für $(C_5H_9NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 33.85	33.79 pCt.

Aus dem Chlorhydrat wurde die freie Base in der Weise gewonnen, dass man das trockene Salz mit Aether überschichtete und concentrirte Kalilauge zufließen liess. Die ätherische Lösung wurde dann noch mit festem Kali getrocknet und fractionirt. Das freie Amin ist ein stark basisch riechendes Oel, welches alkalisch reagirt, bei 82—83° siedet und an der Luft Kohlensäure anzieht.

Das Tetramethylenmethylamin ist isomer mit dem Piperidin, welches bei 106° siedet, mit dem Aethylallylamin von Kinne<sup>1)</sup>, dessen Siedepunkt bei 84° liegt, mit dem Valerylamin von Wurtz<sup>2)</sup> und dem  $\alpha$ -Allyläthylamin von Gal.<sup>3)</sup>

Um Verwechslungen zu vermeiden, schlagen wir für den Rest  $[CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_2]$  den Namen »Tetramethylenyl« vor. Die beschriebene Base ist dann »Tetramethylenylamin«.



Zur weiteren Charakterisirung des Amins wurden einige Derivate desselben hergestellt. Gleiche Quantitäten von der salzsauren Base und von Kaliumcyanat wurden in Wasser gelöst, zur Trockne ein-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 261.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 89

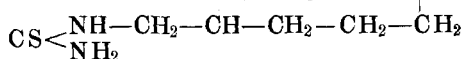
<sup>3)</sup> Jahresbericht 1873, 333.

gedampft, der Rückstand nochmals in Wasser gelöst und wiederum eingekocht. Nimmt man den Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol auf, so scheiden sich beim Erkalten lange schuppige Nadeln ab, die sich leicht in heissem, etwas in kaltem Wasser lösen und bei  $116^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1780 g Substanz 0.1540 g Wasser, 0.3655 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2O$		Gefunden
C	56.25	56.01 pCt.
H	9.37	9.60 »

Tetramethylenylthioharnstoff,



1 g des salzsauren Amins wurden mit 1.5 g Rhodanammonium in Alkohol gelöst; die Lösung wurde 12 Stunden im Sieden erhalten und dann zur Trockne verdampft. Durch Ausziehen mit absolutem Alkohol wurde der Harnstoff in Lösung gebracht, während der Salmiak zurückbleibt. Der Rückstand des alkoholischen Filtrats wird zur Entfernung von nicht in Reaction getretenem Rhodanammonium alsdann mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und dann aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt  $67^{\circ}$  bis  $68^{\circ}$ .

Die Analysen lieferten folgendes Ergebnis:

0.2000 g Substanz gaben 0.3649 g Kohlensäure, 0.1513 g Wasser.

0.3471 g Substanz gaben 0.5549 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{12}NS$	Gefunden	
		I.	II.
C	50.00	49.75	— pCt.
H	8.33	8.40	— »
S	22.22	—	21.95 »