

Tafeln vom Schmelzpunkt 142—143° ergibt. Diese Krystalle sind das

Bromhydrat des Oxäthylbenzamid<sup>s</sup>,  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NHCO C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ , HBr.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Br}$	I.	II.
C	43.90	44.37	— pCt.
H	4.88	5.12	— „
Br	32.53	—	32.08 „

Dies Salz ist also durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus dem Bromäthylbenzamid,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NOBr}$ , hervorgegangen. Aus dem Bromhydrat scheidet 33procentige Kalilauge ein Oel, offenbar das freie Oxäthylbenzamid ab, welches nicht mit Aether oder Benzol, dagegen mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann; bei dem Versuch, den Chloroformauszug zu destilliren, zerfiel das Oel unter Bräunung und Schäumen.

Das Chloroplatinat des Oxäthylbenzamid<sup>s</sup>,  $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , tritt in ziemlich schwerlöslichen, flachen, gelben Nadeln auf, welche nach dem Trocknen bei 100° enthielten:

Platin: 26.25 pCt.; ber. für  $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2\text{PtCl}_6$ : 26.25 pCt.

Das Pikrat des Oxäthylbenzamid<sup>s</sup> fällt als krystallinischer, aus heissem Wasser krystallisirbarer Niederschlag aus, welcher bei etwa 180° zu sintern beginnt und bei 195° schmilzt.

#### 416. S. Gabriel: Zur Kenntniss der Aethylenbasen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXII.]

(Eingegangen am 15. August.)

Dass man das Brom im Bromäthylphtalimid  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  leicht gegen die Gruppen OH und SH auszutauschen vermag, habe ich vor Kurzem<sup>1)</sup> mitgetheilt.

Auch durch einen Aminrest lässt sich das Halogen mit Leichtigkeit ersetzen, wenn man die genannte Bromverbindung mit einem Amin erwärmt: es entsteht in diesem Falle eine Phtalylverbindung,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NHX}$ , aus welcher durch Behandlung mit einer Mineralsäure ein substituirtes Aethylendiamin  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NHX}$  gewonnen werden kann. Die Versuche sind zunächst mit Anilin und zwar in folgender Weise ausgeführt worden.

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XXI, 571; XXII, 1137.

20 g Bromäthylphtalimid werden in einem Kolben mit 15 g Anilin versetzt und in ein 150° warmes Paraffinbad getaucht; dabei steigt die Temperatur des Gemisches sehr bald bis gegen 180° und erfüllt sich die anfangs klare Flüssigkeit mit Krystallen von Anilimbromhydrat; nach 10 Minuten langem Erhitzen giesst man das zähflüssige Reactionsproduct in kochendes Wasser und befreit es durch Kochen von Anilinsalz. Das ungelöst verbliebene, gelbe Harz wird in etwa 40 ccm kochendem Alkohol gelöst, welcher darnach beim Erkalten zu einem gelben Krystallbrei geseht. Letzteren saugt man ab und kocht ihn mit 60 ccm Alkohol, wobei eine geringe Menge eines gelben Pulvers (A) zurückbleibt, von welchem weiter unten die Rede sein wird. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich citronengelbe, beiderseitig zugespitzte Nadeln ab, welche bei 99—100° schmelzen; sie bestehen aus

$\beta$ -Anilidoäthylphtalimid,  $C_8H_4O_2 : NCH_2 \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$ .

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{16}H_{14}N_2O_2$	I.	II.
C	72.18	71.98	— pCt.
H	5.26	5.61	— „
N	10.53	—	10.59 „

Die Substanz zeigt basische Eigenschaften; sie löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und fällt aus dieser Lösung durch überschüssige Salzsäure in Form ihres Chlorhydrates als weisser Krystallbrei aus. Durch Alkalilauge wird das Anilidoäthylphtalimid erst beim Erwärmen in Lösung übergeführt; versetzt man letztere alsdann mit einer dem angewandten Alkali äquivalenten Menge Salzsäure, so scheidet sich ein zähes Harz ab, welches nach eintägigem Stehen zu einer bröcklichen, krystallinischen Masse erstarrt und zweifellos Anilidoäthylphtalaminsäure  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NHC_6H_5$  darstellt, da sie sich mit Leichtigkeit in Säuren und Basen auflöst; die Säure lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol als farbloses Krystallpulver gewinnen, welches von 100° ab zu sintern beginnt und zwischen 120—130° schmilzt; die Krystalle sind jedoch nicht völlig rein, da sie beim Uebergiessen mit Ammoniak stets etwas Anilidoäthylphtalimid zurücklassen; letzteres hat sich durch Wasserabspaltung während des Umkrystallisirens aus der Säure zurückgebildet, denn durch längeres Kochen mit Alkohol oder mit Wasser wird die Säure allmählich völlig in Anilidoäthylphtalimid zurückverwandelt.

Zur Abspaltung der Phtalylgruppe kocht man 15 g Anilidoäthylphtalimid mit 100 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden lang am Rückflusskühler; nach dem Erkalten wird die bläulichrothe Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt, zu einem Syrup eingengt und letzterer mit circa 50 ccm absolutem Alkohol kochend gelöst und erkalten gelassen, worauf grünlichweisse Krystallnadeln

(7 g) anschliessen, welche das Chlorhydrat der weiter unten genannten Base  $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$  (berechnet 33.97, gefunden 33.02 pCt. Chlor) darstellen. Aus dem Salze scheidet sich durch 33 procentige Kalilauge ein dickes Oel ab, welches nach dem Trocknen mit festem Kali zwischen  $262-264^\circ$  (uncorr.) destillirt, alsdann farblos ist, sich allmählich gelblich färbt, mit Wasser mischbar ist und demselben eine stark alkalische Reaction ertheilt. Die Substanz besitzt in der Kälte nur schwachen, in der Wärme starken aminartigen Geruch; sie zieht Kohlensäure aus der Luft an unter Bildung eines krystalinischen Carbonates. Die Base ist

Aethylenphenyldiamin,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$ .

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	70.59	70.33	— pCt.
H	8.82	8.87	— »
N	20.59	—	7.90 »

Das primäre Chlorhydrat  $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl$  ist neutral gegen Methylorange, denn es werden zur Absättigung von:

1.0741 g Base verbraucht 8 ccm, berechnet 7.9 normale Salzsäure.

Das secundäre Chlorhydrat (siehe oben) reagirt sauer.

Das secundäre Bromhydrat  $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HBr$  schießt aus Alkohol in langen, flachen, farblosen, oberflächlich schiefergrau gefärbten Nadeln an:

	Berechnet für $C_8H_{14}N_2Br_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32.21	32.49	—	— pCt.
H	4.70	5.14	—	— »
N	9.40	—	9.61	— »
Br	53.69	—	—	53.97 »

Das Pikrat des Diamins fällt als Emulsion aus, welche beim Reiben krystallinisch wird und aus wenig warmem Eisessig in flachen, gelben Tafeln vom Schmelzpunkt  $142-143^\circ$  krystallisirt.

Das Platinsalz bildet schwerlösliche, flache Nadeln und Tafeln.

Das weiter oben erwähnte gelbe, schwerlösliche Nebenproduct (A) tritt unter den angegebenen Bedingungen nur in kleinen Mengen auf. Um eine grössere Ausbeute zu erzielen, muss man kleinere Mengen Anilin als zuvor mit der gleichen Menge Bromäthylphtalimid zusammenbringen. Nach mannichfaltig abgeänderten Versuchen wurden die folgenden Verhältnisse und Versuchsbedingungen innegehalten.

25 g Bromäthylphtalimid und 9 g Anilin werden zunächst 1 Stunde lang auf  $100^\circ$  erhitzt und dann 1 Stunde lang in einem  $180^\circ$  warmen

Oelbade belassen. Dann erhitzt man den entstandenen braunen Syrup mit etwa 40 ccm Eisessig bis zur völligen Lösung, giesst letztere in etwa 100 ccm siedendes Wasser, kocht ca. 5 Minuten, sammelt die wasserunlösliche, braungelbe, krystallinisch-harzige Masse und kocht sie mit etwa 50 ccm Alkohol so lange, bis der harzige Antheil in Lösung gegangen und ein feines gelbes Pulver verblieben ist. Dieses wird kochend abfiltrirt und aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt, wonach man schwefelgelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211° erhält (ca. 6 g). Der Körper ist schwerlöslich in Alkohol; seine Analyse ergab:

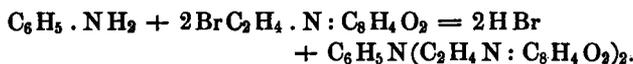
Ber. für $C_{26}H_{21}N_3O_4$	Gefunden
C 71.07	70.75 pCt.
H 4.78	5.11 »

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die

Diphtalylverbindung des Diäthylenphenyltriamins



welche nach folgender Gleichung entstanden ist:



Die Diphtalylverbindung besitzt schwach basische Eigenschaften, insofern sie sich beim Uebergiessen mit concentrirter Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure allmählich in ein weisses Salz verwandelt, welches jedoch durch Zusatz von Wasser wieder zerlegt wird. Durch kurzes Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge giebt der Diphtalylkörper eine klare Lösung, aus welcher sich Harzklumpen ausscheiden, wenn man die dem angewandten Alkali äquivalente Menge Salzsäure hinzufügt; dies Harz erstarrt nach kurzer Zeit zu einer krystallinisch bröcklichen Masse, welche sich leicht in Ammoniak und Alkalien löst und also zweifellos die durch Aufnahme von 2 Molekülen Wasser entstandene Diphtalaminsäure  $C_6H_5 \cdot N : (C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$  darstellt; erwärmt man diese Säure mit rauchender Salzsäure, so wird sie zunächst gelöst, verwandelt sich aber bei weiterem Kochen der Lösung unter Wasserabspaltung in die bei 211° schmelzende Diphtalylverbindung  $C_6H_5N : (C_2H_4N : C_8H_4O_2)_2$  zurück, welche sich aus der siedenden Flüssigkeit in Form ihres farblosen durch Wasser zersetzlichen Chlorhydrates krystallinisch abscheidet.

Um das dem Diphtalylkörper zu Grunde liegende Triamin zu erhalten, kocht man 5 g Diphtalylverbindung mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1.49 zwei Stunden lang im Oelbade am Rückflusskühler: im Verlauf dieser Zeit verwandelt sich der anfangs entstandene Brei des Bromhydrates in Krystallkrusten von Phtalsäure, welche man nach dem Erkalten und Verdünnen der Flüssigkeit abfiltrirt; das grünlichblau gefärbte Filtrat wird eingengt,

der verbliebene dunkelblaue Syrup mit wenig kaltem Wasser gelöst, von kleinen Mengen abgeschiedener Phtalsäure abfiltrirt und die Lösung im Scheidetrichter mit festem Kali zerlegt, wobei ein bräunliches Oel an die Oberfläche steigt. Dasselbe destillirt oberhalb 300° als farblose, dickliche Flüssigkeit, welche beim Erwärmen stark aminartig riecht, mit Wasser mischbar ist, demselben alkalische Reaction ertheilt und Kohlensäure aus der Luft unter Bildung krystallinischer Krusten anzieht. Den Analysen zufolge ist die Base das erwartete

Diäthylenphenyltriamin,  $C_6H_5N \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \end{cases}$

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_{17}N_3$	I.	II.	
C	67.04	67.35	—	pCt.
H	9.50	9.63	—	„
N	23.46	—	22.64	„

Das Bromhydrat der Base,  $C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HBr$ , wurde als hellblaues (in reinem Zustand gewiss farbloses) Krystallpulver erhalten, als man den oben erwähnten blauen Syrup in 96 procentigem, heissem Alkohol löste, die Lösung nach dem Erkalten vorsichtig mit Aether versetzte, bis die Blaufärbung unter Bildung eines blauen Niederschlages fast völlig verschwunden war, und alsdann mehr Aether hinzufügte; das nunmehr abgeschiedene Salz enthielt

Brom: 46.90 pCt., ber. für  $C_{10}H_{17}N_3Br_2$ : 46.93 pCt.

Das Pikrat des Triamins scheidet sich als gelbe Emulsion ab und geht bald in Krystallflocken über, welche aus siedendem Alkohol in langen Nadeln anschiessen; es beginnt von etwa 190° ab zu sintern und schmilzt gegen 200—202° unter Schäumen zusammen.

Unter dem Einflusse höherer Temperaturen zerfällt das Phenyl-diäthylentriamin durch Bromwasserstoffsäure (resp. Salzsäure) unter Bildung von Aethylenphenyldiamin, wobei die Reaction offenbar im Sinne der Gleichung:



verläuft: als nämlich 5 g der oben erwähnten Diphtalylverbindung mit 15 ccm Bromwasserstoffsäure, Dichte 1.49, zwei Stunden lang auf ca. 200° erhitzt worden waren, konnte aus der von Phtalsäure abfiltrirten Lösung das oben analysirte Bromhydrat des Aethylenphenyldiamins ( $C_6H_5NH \cdot C_2H_4 \cdot NH_2$ , 2HBr) isolirt werden, und gab die Mutterlauge des letzteren beim Uebergiessen mit Kalilauge den widrigen Geruch des Bromäthylamins.