

**179. A. Goldenring: Ueber einige Derivate des Trimethylen-
diamins.**

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

(Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.)

Nachdem es gelungen war, das Halogen im γ -Brompropylphtalimid $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ durch OH, SH und SCN¹⁾ zu ersetzen und durch Abspaltung von Phtalsäure aus den entstandenen Körpern Abkömmlinge des Propylamins zu gewinnen, unternahm ich es auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel die genannte Bromverbindung in das Anilidoderivat überzuführen, um von diesem zu Abkömmlingen des Trimethylen-diamins zu gelangen. In ähnlicher Weise sind kürzlich aus dem Bromäthylphtalimid einige Aethylenbasen²⁾ erhalten worden.

Einwirkung des Anilins auf Brompropylphtalimid.

54 g (1 Mol.) γ -Brompropylphtalimid werden mit 37 g (2 Mol.) Anilin in einem Kolben im Oelbade erwärmt. Aus der zuerst entstandenen Lösung beginnen bei 100° Krystalle von Anilinbromhydrat sich auszuscheiden. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf 150° übergiesst man das Reactionsproduct mit wässrigem Ammoniak und bläst das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab. In dem Kolben bleibt ein dunkles Oel zurück, das nur sehr schwierig in reinem Zustande zu erhalten ist. Zu seiner Reinigung wird es mit ca. 200 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis es sich mit Ausnahme einer geringen Menge eines dunklen Harzes gelöst hat. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz der neuen Verbindung, welche eine schwache Base ist, in weissen Körnern ab. Dasselbe geht schon durch Berührung mit viel Wasser, besser durch gelindes Erwärmen mit wässrigem Ammoniak wieder in die Base zurück. Das so erhaltene reinere Product wird nach dem Trocknen in wenig Benzol gelöst und mit einem grossem Ueberschuss von absolutem Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Lösung eine geringe Menge schöner gelber Krystalle (A) aus, die weiter unten besprochen werden sollen. Die filtrirte Lösung wird eingedampft, wobei ein gelbes Harz verbleibt, mit welchem die später beschriebenen Umsetzungen vorgenommen werden. Die zur Analyse nöthige Menge der Substanz wurde durch Krystallisation aus siedendem Ligroïn, in dem sie sehr schwer löslich

¹⁾ Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 87.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 2233.

ist, in undeutlichen gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 87—89° erhalten. Dieselben erwiesen sich als

γ -Anilidopropylphthalimid
 $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C 72.85	72.57 pCt.
H 5.71	5.61 »
N 10.00	9.95 »

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wird das β -Anilidopropylphthalimid mit dem fünffachen Volumen rauchender Salzsäure 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man die dunkelgefärbte Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure ab und dampft sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die zurückgebliebene Krystallmasse wird mit absolutem Alkohol erwärmt und tropfenweise Wasser bis zur Lösung zugesetzt, worauf sich beim Erkalten kleine, derbe, fast weisse Krystalle ausscheiden; sie bestehen aus

salzsaurem Trimethylenphenyldiamin
 $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5) 2 HCl$

Ber. für $C_9H_{16}N_2Cl_2$	Gefunden
C 48.43	48.48 pCt.
H 7.17	7.52 »
Cl 31.84	31.72 »

Das pikrinsaure Salz des Diamins, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$, wird durch Krystallisation aus 60 procentigem Alkohol in schönen grünlichen, federförmigen Krystallen erhalten. Es zersetzt sich bei 195°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{21}H_{20}N_8O_{14}$	Gefunden
N 18.42	18.85 pCt.

Das Chloroplatinat fällt aus der Lösung des Chlorhydrates als gelbes krystallinisches Pulver nieder, schwärzt sich aber sehr bald, so dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

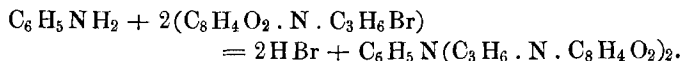
Aus der concentrirten wässerigen Lösung des Chlorhydrats scheidet sich durch festes Kalihydrat die freie Base als dunkles Oel ab, welches nach dem Trocknen mit Kali bei 277° destillirt. Sie ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von stark alkalischer Reaction und aminartigem Geruch, das aus der Luft Kohlensäure anzieht unter Bildung eines nicht erstarrenden Carbonats. Die Analyse ergab die Zahlen für Trimethylenphenyldiamin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$:

Ber. für $C_9H_{14}N_2$	Gefunden
C 72.00	71.72 pCt.
H 9.33	9.54 »

Die Base ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Es sei hier erwähnt, dass *Balbiano* ¹⁾ dieselbe Base auf einem anderen Wege gewonnen hat, nämlich durch Reduction des Phenylpyrazols $C_3H_3N_2C_6H_5$, welches aus Phenylhydrazin und Epichlorhydrin entsteht.

Es wurde oben bemerkt, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Brompropylphtalimid noch ein zweiter Körper (A) auftritt. Seine Menge beträgt ca. 6—7 pCt. des Ausgangsmaterials. Derselbe wird durch Krystallisation aus absolutem Alkohol in schönen, gelben Nadeln erhalten, die bei 144—145° schmelzen und sich nach den Analysen als die Diphtalylverbindung des Ditrimethylenphenyltriamins, $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} < CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2 \\ < CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2 \end{matrix}$, erweisen, die nach folgender Reaktionsgleichung entstanden ist:

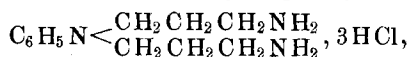


Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{28}H_{25}N_3O_4$	Gefunden
C 71.95	72.74 pCt.
H 5.35	5.54 »
N 8.99	8.99 »

Der Körper liefert mit Salzsäure ein weisses Chlorhydrat, das jedoch schon durch Wasser wieder zerlegt wird.

Um aus der Diphtalylverbindung das Triamin abzuscheiden, wurde dieselbe mit dem fünffachen Volumen rauchender Salzsäure im Einschliessrohr auf ca. 240° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man den Röhreninhalt, filtrirt von der Phtalsäure ab und dampft ihn auf dem Wasserbade ein, wonach ein bräunlicher Syrup hinterbleibt, welcher im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Verreibt man den Krystallkuchen mit Alkohol und entfernt die Mutterlauge durch Absaugen, so bleibt auf dem Filter salzsaures Ditrimethylenphenyltriamin,



in Krystallen zurück:

Ber. für $C_{12}H_{21}N_3Cl_3$	Gefunden
C 45.49	45.09 pCt.
H 7.58	7.98 »
N 13.26	12.88 »
Cl 33.64	33.71 »

¹⁾ Gazz. chim. XVIII, 354 und XIX, 688 (diese Berichte XX, Ref. 238, XXII, Ref. 144).

Mit Platinchlorid gab das Chlorhydrat ein schwerlösliches Doppelsalz von der Formel $[\text{N C}_6\text{H}_5 (\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{HCl}]_2 \cdot 3\text{PtCl}_4$.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{Cl}_{15}\text{Pt}_3$	Gefunden
Pt 35.6	35.15 pCt.

Die freie Base konnte wegen der geringen Menge des verfügbaren Materiales nicht dargestellt werden.

Schwefelkohlenstoff und Trimethylenphenyldiamin.

Da A. W. Hofmann ¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylendiamin ein Sulfocarbonat des Aethylendiamins erhalten hatte, so war eine gleiche Reaction beim Trimethylenphenyldiamin zu erwarten. Doch verläuft die Reaction nicht ganz in derselben Weise.

Während nämlich 1 Molekül Schwefelkohlenstoff sich mit 1 Molekül Aethylendiamin vereinigt zu $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CSSH}$, tritt nach Balbiano ²⁾ 1 Molekül Schwefelkohlenstoff mit 2 Molekülen Trimethylenphenyldiamin zusammen zu einem dithiocarbaminsauren Salze von der Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_3\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2$.

Ich habe gleichzeitig mit dem genannten Forscher dasselbe Resultat erhalten und erlaube mir daher zur Ergänzung seiner Angaben folgendes anzuführen:

Uebergießt man 2 g der Base in einem Becherglase mit einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff, indem man zugleich für Abkühlung des Gefäßes sorgt, so erstarrt das Gemisch beim Reiben mit dem Glasstabe zu einer gelblichen Krystallmasse. Löst man die Substanz in einer geringen Menge 90procentigen Alkohols durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade — bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein — so scheidet sie sich beim Erkalten der Lösung in weissen Blättchen wieder aus, welche man absaugt und im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Sie zersetzen sich im Capillarrohre bei 105° unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Durch die Analyse und die gleich zu besprechende Zersetzung des Körpers war die oben angegebene Formel bewiesen:

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2$	Gefunden
C 60.64	60.18 pCt.
H 7.44	7.72 »
N 14.89	14.83 »
S 17.02	16.72 »

Kocht man den Körper in einem Becherglase mit Wasser, so schmilzt er zu einem gelblichen Oel zusammen und es beginnt eine

¹⁾ Hofmann, diese Berichte V, 241.

²⁾ Gazz. chim. XIX, 688 (diese Berichte XXIII, Ref. 152).

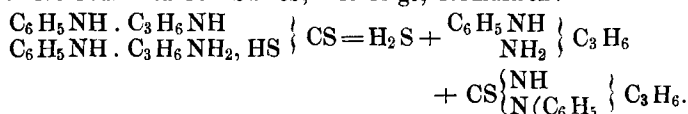
stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Um die Spaltungsproducte zu ermitteln, wurde der Versuch in der Weise ausgeführt, dass man im Dampfstrom am absteigenden Kühler so lange destillirte, bis sich im Destillat Schwefelwasserstoff nicht mehr nachweisen liess. In dem mit Salzsäure versetzten und zur Trockne eingedampften Destillat liess sich mittelst des pikrinsauren Salzes, welches durch Bestimmung des Schmelz- resp. Zersetzungspunktes identificirt wurde, Trimethylenphenyldiamin nachweisen.

Die im Destillirgefäss zurückgebliebene Lösung scheidet beim Erkalten schöne weisse Prismen ab, welche sich aus Wasser umkrystallisiren lassen, bei 215° schmelzen, und der Analyse zufolge bestehen aus

Trimethylenphenylsulfoharnstoff	CS	$\left. \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{CH}_2$
Ber. für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ S		Gefunden
C 62.5		62.21 pCt.
H 6.25		6.60 »
S 16.66		16.66 »

Der Körper giebt mit Platin- und Quecksilberchlorid eine schwerlösliche gelbe resp. weisse Fällung.

Im Hinblick auf die drei Spaltungsproducte wird man den Zerfall des sulfocarbaminsauren Salzes, wie folgt, formuliren:

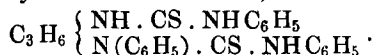


Die Zersetzung erfolgt jedoch durchaus nicht glatt, da nur geringe Mengen des Harnstoffs erhalten werden.

Es sei schliesslich erwähnt, dass der Versuch, denselben Harnstoff durch Erhitzen des rhodanwasserstoffsäuren Trimethylenphenyldiamins zu erhalten, misslang.

Phenylsenföl und Trimethylenphenyldiamin.

1 g Trimethylenphenyldiamin wird in 15 ccm absoluten Alkohols gelöst, mit 2 g Phenylsenföl versetzt und auf dem Wasserbade gelinde 10 Minuten lang erwärmt. Nach einigen Stunden hat sich am Boden des Gefässes ein weisses Oel in reichlicher Menge angesammelt, das über Nacht in der Kälte zu schneeweissen Krystallen erstarrt. Der Körper lässt sich aus siedendem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt erhalten, die im Capillarrohr bei 138° erweichen und bei 144 bis 145° glatt schmelzen. Der Körper ist nach der Analyse der Trimethylentriphenyldisulfoharnstoff,



Ber. für $C_{23}H_{24}N_4S_2$	Gefunden
C 65.71	66.12 pCt.
H 5.71	6.05 »
S 15.23	15.54 »
N 13.33	13.32 »

Kaliumcyanat und Trimethylenphenyldiaminchlorhydrat.

E. Fischer und Koch¹⁾ hatten durch Behandeln von Trimethylen-diamin mit Aethylcarbonat den Trimethylenharnstoff erhalten. Ein gleicher Versuch mit dem Trimethylenphenyldiamin ergab ein braunes Oel, aus welchem eine charakterisirte Substanz nicht zu gewinnen war. Die Darstellung des Trimethylenphenylharnstoffs wurde daher auf einem anderen Wege angestrebt.

Eine Lösung des primären salzsauren Trimethylenphenyldiamins, $C_3H_5(NH_2)NH.C_6H_5.HCl$, welche durch Titration einer Lösung der Base (1 Mol.) mit Salzsäure bereitet war, wird mit 1 Mol. Kaliumcyanat versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Die verbleibende röthliche Krystallmasse wird fein gepulvert mit absolutem Alkohol extrahirt, wobei das gebildete Chlorkalium ungelöst zurückbleibt, und die Lösung filtrirt. Das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Oel erstarrt nach kurzer Zeit zu einem röthlichen Harz, das aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung in rosa gefärbten, kugelförmig vereinigten Nadeln anschießt. Dieselben schmelzen nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei $96-98^\circ$. Die Analyse ergab, dass sich ein Anilidopropylharnstoff, $C_6H_5.NH.C_3H_6.NH.CO.NH_2$, gebildet hatte.

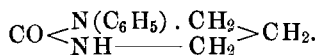
Ber. für $C_{10}H_{15}N_3O$	Gefunden
C 62.17	61.83 pCt.
H 7.77	8.14 »
N 21.76	21.53 »

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Er hat basische Eigenschaften, löst sich in Salzsäure, wird aber durch Alkalien nicht wieder ausgefällt.

Der neue Körper beginnt schon bei 120° unter Entwicklung von Ammoniak sich zu zersetzen. Um diese Zersetzung zu vervollständigen, wird der Körper in einem Reagenzglase im Schwefelsäurebade erhitzt, bis die Entwicklung von Ammoniak aufhört, wobei man die Temperatur bis auf 240° allmählich steigert. Das zurückbleibende Oel erstarrt beim Erkalten zu einem festen Krystallkuchen, welcher beim Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol schwach gelbliche Blättchen

¹⁾ E. Fischer und Koch, Ann. Chem. Pharm. **232**, 224.

vom Schmp. 213—215° liefert. Den Analysen zufolge ist der Körper der erwartete Trimethylenphenylharnstoff,



Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
N 15.90

Gefunden
15.72 pCt.

Die Substanz ist schwer löslich in heissem Wasser und wird aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Alkalien wieder ausgefällt.

180. L. Gattermann und W. Haussknecht: Untersuchungen über den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den drei mit Sicherheit festgestellten Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff ist gerade diejenige, welche in Folge ihrer auffallenden chemischen Eigenschaften das grösste Interesse darbietet, nämlich der selbstentzündliche, flüssige Phosphorwasserstoff, am wenigsten gründlich untersucht und seit der Entdeckung desselben durch Thénard, welche ins Jahr 1845 fällt, sind nur einige kurze Mittheilungen über diese Substanz veröffentlicht, trotzdem die seither in der Laboratoriumstechnik gemachten Fortschritte eine genauere Untersuchung wohl ermöglichten. So ist z. B. eine directe Analyse des flüssigen Phosphorwasserstoffs noch nicht ausgeführt und die Kenntniss der Zusammensetzung desselben gründet sich einzig auf eine ziemlich complicirt verlaufende und nach der von Thénard angewandten Methode nicht mit grosser Schärfe quantitativ verfolgbare Zersetzung des Körpers. Auch wichtige physikalische Constanten, wie Siedepunkt und specifisches Gewicht sind noch nicht ermittelt. Diese Mängel waren für uns die Veranlassung, den flüssigen Phosphorwasserstoff nach Möglichkeit einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und wir theilen im Nachfolgenden unsere diesbezüglichen Resultate mit.

Flüssiger Phosphorwasserstoff wird am zweckmässigsten nach der von Thénard herrührenden Methode, welche auch zur Entdeckung dieser Substanz führte, nämlich durch Eintragen von Phosphorcalcium in Wasser gewonnen. Da zur Erzielung einer guten Ausbeute man sich hierbei eines möglichst frisch bereiteten Phosphorcalciums bedienen muss, so sahen wir uns genöthigt, letzteres selbst darzustellen. Die bislang zur Gewinnung grösserer Mengen angewandte Methode bietet jedoch viele Unbequemlichkeiten dar. Man benöthigt bei derselben