

Wislicenus'schen Theorie eigentlich unvereinbar erscheint, insofern er sie ihrer Schärfe beraubt.

Die Versuche über Isq- und Allozimmtsäure kann ich nur langsam fördern, weniger wegen der schwierigen Materialbeschaffung als wegen der grossen Verluste, die mit der Umlagerung zusammenhängen. So gingen bei dem Versuch vom Allozimmtsäureester durch das Bromid und zu ersterem zurück nach Obigem von 20 g 19.6 g durch Umlagerung verloren. Dies ist der Grund, weshalb auch der letztere Versuch noch nicht in der wünschenswerthen Vollständigkeit durchgeführt ist.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

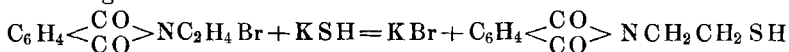
189. S. Gabriel: Ueber einige Abkömmlinge des Aethylamins.

[Aus dem I. Berl. chem. Univ.-Laborat. No. DCCCXXIV.]

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

I. Bromäthylphtalimid und Kaliumsulfhydrat.

Die Einwirkung des alkoholischen Kaliumsulfhydrates auf Bromäthylphtalimid ist bereits Gegenstand einer kurzen Notiz gewesen, welche ich vor 2 Jahren in diesen Berichten¹⁾ veröffentlicht habe. Damals wurde gezeigt, dass die Reaction wesentlich nach folgender Gleichung:



d. h. unter Bildung von Aethylmercaptophtalimid verläuft, und dass man durch Zerlegung dieses Imids mit Salzsäure zum salzsauren Aethylamidomercaptan $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})\text{HCl}$ gelangt. Die Werthe, welche bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes beider Verbindungen erhalten und am angegebenen Orte mitgetheilt worden sind:

	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NSO}_2$		$\text{C}_2\text{H}_7\text{NS} \cdot \text{HCl}$	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
S	15.46	13.20	28.19	27.03 pCt.
Cl	—	—	31.28	32.61 »

liessen aber erkennen, dass beiden Körpern und zwar besonders dem Imid gewisse Mengen einer schwefelärmeren resp. schwefelfreien Substanz beigemischt sein müssten; das genannte Chlorhydrat konnte, so ward vermuthet, etwas Chloräthylaminchlorhydrat enthalten, dessen

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte, XXII, 1137.

Entstehung auf einen Gehalt des Mercaptophthalimids an Oxäthylphtalimid¹⁾ hätte schliessen lassen.

Aus der nachfolgenden Untersuchung, bei welcher mich Hr. stud. Wilhelm Michels mit grossem Eifer und Geschick unterstützt hat, ergibt sich jedoch, dass neben dem Mercaptophthalimid stets das entsprechende (schwefelärmere) Monosulfid entsteht, von dem es nicht in der früher angegebenen Weise durch Krystallisation, wohl aber durch Ueberführung in eine Metallverbindung völlig getrennt werden kann; hierdurch ist der zu geringe Schwefelgehalt des älteren Mercaptophthalimids erklärt; und auch die abweichenden Zahlen des salzsauren Amidomercaptans erklären sich leicht, da das aus dem Monosulfid hervorgehende salzsaure Diamidoäthylsulfid $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S} \cdot 2\text{HCl}$ (siehe weiter unten) mehr Chlor und weniger Schwefel enthält als das salzsaure Amidomercaptan.

Bei der Einwirkung des alkoholischen Kaliumsulfhydrates auf Bromäthylphtalimid $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ entsteht immer ein Gemenge von Aethylmercaptophthalimid $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ und Diphtalimidäthylsulfid $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$, gleichgültig, ob man die Reaction im offenen Gefäss auf dem Wasserbade oder ob man sie im geschlossenen Gefäss bei 100° sich vollziehen lässt; im ersteren Falle ist aber, da Schwefelwasserstoff entweichen kann, die Menge des Monosulfids grösser; man wird also, wenn letzteres verlangt wird, die Operation zweckmässig im Kolben am Rückflusskühler vornehmen.

1. Aethylmercaptophthalimid,



25 gr Bromäthylphtalimid werden in einer Druckflasche unter Erwärmen in 25 ccm Alkohol gelöst, noch lauwarm mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kaliumsulfhydrates (z. B. 52—55 ccm statt 50 ccm 2fach normaler Lösung) vermischt und nach dem Verschliessen der Flasche 1 Stunde lang im Wasserbade erhitzt, nachdem man, sobald die Flasche heiss geworden, durch tüchtiges Schütteln eine gehörige Durchmischung herbeigeführt hat. Giest man die erkaltete Lösung sammt dem Bodensatz von Bromkalium in Wasser, so erstarrt die Emulsion sofort zu einer Krystallmasse (ca. 19 g). Letztere wird abfiltrirt und in etwa 190 ccm warmen Alkohols gelöst; diese Lösung (A) bleibt bei Zimmertemperatur ($10 - 15^\circ$) klar, erstarrt aber, wenn man sie der Winterkälte aussetzt, zu einem Krystallbrei, der nicht ganz reines Aethylmercaptophthalimid (Schmelzpunkt $73 - 76^\circ$) darstellt.

¹⁾ Ueber das Verhalten des Oxäthylphtalimids gegen Salzsäure vgl. diese Berichte XXI 573.

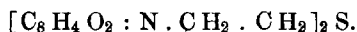
Zur völligen Reinigung des Mercaptokörpers schlägt man ihn aus der Lösung A entweder in Form einer Quecksilberverbindung oder noch zweckmässiger als Bleisalz nieder. Zu dem Ende wird die Flüssigkeit entweder mit alkoholischer Sublimatlösung heiss versetzt und die krystallinisch-pulvrige Fällung abfiltrirt und ausgewaschen; dann schlämmt man sie in heissem Alkohol auf, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtrirt die heisse Lösung vom Schwefelquecksilber ab, worauf beim Erkalten resp. Einengen das Mercaptan (Schmelzp. 78 — 79°) auskrystallisirt. Oder man giebt zur heissen Lösung A eine heisse, alkoholische Auflösung von Bleizucker (welche mit etwas Eisessig geklärt ist), worauf das Ganze zu einem gelben Brei der Bleiverbindung ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{NC}_2\text{H}_4\text{S}]_2\text{Pb}$: berechnet 33.40, gefunden 32.46 pCt. Pb) erstarrt. Dieses Salz wird, da es schwer filtrirbar, auf ein Colirtuch gebracht und in der Presse von der Mutterlauge befreit, dann mit Alkohol zu einem dünnen Brei verrieben und im Kolben unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis die gelbe Emulsion in einen farblosen Bodensatz von Bleisulfat übergegangen ist. Darauf filtrirt man die Lösung heiss ab, wonach beim Erkalten und Einengen Aethylmercaptophtalimid anschießt:

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NSO}_2$	Gefunden
S 15.46	15.52 pCt.

Die reine Mercaptoverbindung krystallisirt leicht aus Alkohol, erweicht bei 76° und schmilzt bei 79 — 80°.

Die Zerlegung des Mercaptophtalimids durch Salzsäure braucht nicht, wie es früher (l. c.) angegeben worden ist, im Einschliessrohr bei 100° vorgenommen zu werden. Es genügt, dass man das Imid (1 g) mit 20 procentiger Salzsäure (10 ccm) am Rückflusskühler kocht: nach 7 Stunden ist völlige Lösung eingetreten; dann beginnt Phtalsäure sich aus der kochenden Flüssigkeit abzuscheiden. Nach Verlauf einer weiteren Stunde lässt man erkalten und gewinnt durch Eindampfen der von der Phtalsäure abfiltrirten Lösung einen farblosen Syrup, welcher im Vacuum zu einer Krystallmasse erstarrt und alsdann aus wenig absolutem, heissem Alkohol umkrystallisirt wasserklare Nadelchen des salzsauren Amidomercaptans $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SH})\text{HCl}$ ergibt. Die Lösung dieses Salzes wird durch Pikrinsäure kaum getrübt und liefert in der Siedehitze mit Sublimatlösung versetzt beim Erkalten farblose, glitzernde Blättchen eines anscheinend complex zusammengesetzten Quecksilberchloriddoppelsalzes.

2. *Diphtalimidoäthylsulfid*,



Wenn man eine Lösung von 50 g Bromäthylphtalimid in 50 ccm heissem Alkohol mit der äquimolecularen Menge alkoholischen Kalium-

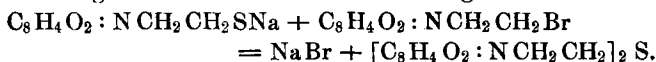
sulphydrates (z. B. mit 75 [statt der berechneten 70] ccm einer 2.86 fach normalen Lösung) versetzt und das Gemisch nicht wie bei der Bereitung des Mercaptophthalimids im geschlossenen Gefäss, sondern im offenen Kolben am Rückflusskühler erhitzt, so tritt bald sehr lebhaft Reaction unter Abscheidung von Bromkalium und Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen auf dem Wasserbade giesst man den Kolbeninhalt in Wasser, wobei eine Emulsion entsteht, die sich allmählich beim Stehen oder Durchrühren klärt unter Abscheidung eines gelben, zähen Oeles. Letzteres erstarrt nur sehr langsam (vgl. dagegen oben) und beträgt etwa 35 g. Man löst es nach dem Abgiessen der überstehenden, wässrigen Schicht in 350 ccm Alkohol unter Erwärmen auf; die Lösung trübt sich beim langsamen Abkühlen auf Zimmertemperatur ($10 - 15^\circ$) und scheidet allmählich ein Krystallpulver (A) vom Schmelzpunkt $125 - 128^\circ$ aus, dessen Menge etwa 10 g beträgt. Zur Reinigung wird die Substanz aus siedendem Alkohol, in dem sie sich jetzt ziemlich schwer löst, oder aus heissem Eisessig, von welchem sie reichlich aufgenommen wird, umkrystallisirt und in feinen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt $128 - 129^\circ$ gewonnen. Sie erwies sich bei der Analyse als Diphtalimidoäthylsulfid $[C_8H_4O_2:NCH_2CH_2]_2S$:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{20}H_{16}N_2O_4S$	I.	II.
C	63.16	62.99	— pCt.
H	4.21	4.30	— »
S	8.42	—	8.44 »

Das neben dem Monosulfid entstandene Mercaptophthalimid ist in der von dem Krystallpulver abfiltrirten Mutterlauge enthalten und wird daraus in der zuvor angegebenen Weise mittelst einer alkoholischen Bleizuckerlösung niedergeschlagen und isolirt; seine Menge betrug ca. 13 g.

Es lag nahe zur reichlicheren Gewinnung des Monosulfids eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfid (K_2S) auf Bromäthylphthalimid einwirken zu lassen. Diese Versuche führten jedoch nicht zum gewünschten Resultat.

Dagegen gelang es, allerdings mit mässiger Ausbeute, die Mercaptoverbindung in das Monosulfid überzuführen gemäss der Gleichung:

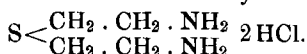


Zu dem Zwecke wurden Lösungen von 1 g Mercaptophthalimid in 2 ccm Alkohol und von 0.125 g Natrium in 2.5 ccm Alkohol vermischt, mit 1.2 g Bromäthylphthalimid in 5 ccm Alkohol versetzt und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei sich Bromnatrium abschied. Die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen und Auswaschen erst mit Alkohol und

dann mit Wasser 0.7 g betrug und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Monosulfids (128—129^o) zeigte.

Zur Abspaltung der Phtalsäure kann man das Diphtalimido-äthylsulfid (5 g) entweder mit Salzsäure (20 ccm vom spec. Gew. 1.17) etwa 3 Stunden im Rohre auf 180—200^o erhitzen; oder man löst die Phtalylverbindung durch Erwärmen mit etwa 10 procentiger Kalilauge (1 Molekül) auf dem Wasserbade auf, versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure, solange dadurch eine milchige Trübung entsteht, schüttelt das Ganze durch, wobei sich die entstandene Aethylsulfidphtalaminsäure zu harzigen Klumpen zusammenballt, wäscht diese mit Wasser ab und kocht sie alsdann mit 20 procentiger Salzsäure 1½ Stunden lang am Rückflusskühler, wobei sie bis auf Spuren in Lösung geht. Die auf diesem oder jenem Wege erhaltene salzsaure Lösung wird von der beim Erkalten auskrystallisirten Phtalsäure abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedunstet, dann mit wenig kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und wieder eingedunstet. Den verbliebenen Syrup löst man in etwas heissem, 96 procentigem Alkohol auf, fügt absoluten Alkohol hinzu und filtrirt nach einstündigem Stehen die geringen, meist anorganischen Abscheidungen ab. Aus dem Filtrat setzen sich, wenn es entweder über Nacht im Exsiccator verbleibt oder warm mit Aether bis zur Trübung versetzt wird, Krystallkrusten oder feine Nadeln ab. Dieselben bestehen aus

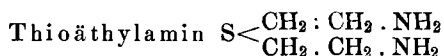
salzsaurem Thioäthylamin,



	Berechnet		Gefunden	
	für C ₄ H ₁₄ N ₂ SCl ₂		I.	II.
Cl	36.79		36.62	—
S	16.58		—	16.69
				pCt. »

Das Chlorhydrat schmilzt bei 131^o, ist hygroskopisch und löst sich äusserst leicht in Wasser; die wässrige Lösung giebt mit Goldchlorid ein schwerlösliches, gelbes Goldsalz in radialfaserigen Kugeln, mit Platinchlorid ein Platinsalz in schwerlöslichen, gelben Nadeln und mit Pikrinsäure ein schwerlösliches Pikrat vom Schmelzpunkt 212^o in spitzen Blättchen. Mit Natronlauge und Benzoylchlorid wird aus dem Chlorhydrat ein Benzoylderivat erhalten, welches aus verdünntem Holzgeist in Schuppen vom Schmelzpunkt 107—108^o anschießt.

Aus einer concentrirten Lösung des Chlorhydrates scheidet sich auf Zusatz von festem Kali das freie



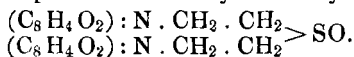
als farbloses Oel ab; es siedet bei 231—233^o unter 758 mm Druck, ist mit Wasser mischbar und ertheilt demselben stark alkalische Reaction. Es besitzt in der Kälte kaum merklichen, in der Wärme deutlich basischen Geruch. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_4H_{12}N_2S$	Gefunden
C 40.00	40.25 pCt.
H 10.00	10.19 »

3. Oxydation des Diphtalimidoäthylsulfids.

Wenn man das genannte Sulfid (1 g) mit 5 ccm Salpetersäure von der Dichte 1.25 auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt sehr bald unter Aufschäumen und Bildung nitröser Gase Lösung ein. Nach einigen Minuten giesst man die Lösung in Wasser; es bildet sich eine weisse Emulsion, die sofort zu einem Krystallbrei geseht. Die Krystalle werden abgesogen und aus siedendem Alkohol, in welchem sie sich ziemlich schwer lösen, oder aus heissem Eisessig, der sie leicht löst, umkrystallisirt. Man gewinnt lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 189° , welche sich durch die Analyse erwiesen als

Diphtalimidoäthylsulfoxyd

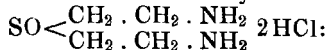


	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2SO_5$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	60.61	60.50	60.25	—	— pCt.
H	4.04	4.21	4.11	—	— »
S	8.08	—	—	8.19	— »
N	7.07	—	—	—	7.02 »

Kocht man das Sulfoxyd (4 g) mit 20 procentiger Salzsäure (60 ccm) am Rückflusskühler, so geht es allmählich in Lösung; nach dreistündlichem Kochen lässt man erkalten, wobei sich reichlich Phtalsäure abscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Eindampfen einen bräunlichen Syrup, welcher theilweise bereits auf dem Wasserbade erstarrt. Man löst ihn in ca. 18 ccm absolutem, kochendem Alkohol unter Zusatz von etwa 3 ccm Wasser auf; die Lösung geseht beim Erkalten zu einem Brei von langen, feinen Nadeln (A), deren Menge nach dem Auswaschen mit absoluten Alkohol nur etwa 0.3 g beträgt. Aus dem Filtrat scheiden sich auf Zusatz von absolutem Alkohol noch geringe Mengen anscheinend derselben Substanz in unreinerem Zustande ab.

Die Krystallnadeln (A) sind sehr leicht in Wasser löslich, schmecken salzig-kühlend und liefern auf dem Platinblech erhitzt eine schwammige Kohle. Die Analysen stimmen annähernd auf das erwartete

salzsaure Diamidoäthylsulfoxyd



	Berechnet für $C_4H_{14}N_2SOCl_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	22.97	23.26	—	»
H	6.70	6.81	—	»
S	15.31	—	15.94	»
Cl	33.97	—	32.75	»

Das vorliegende Diamin ist, wie schon die geringe Ausbeute (0.3 statt 2 g) verräth, nicht das einzige Product, welches neben Phtal-säure bei der Zerlegung des Phtalimidoäthylsulfoxydes auftritt; die übrigen Producte sind in den alkoholischen Mutterlaugen enthalten und bleiben beim Verdunsten desselben in Form eines dunkelen Syrups zurück, welcher im Exsiccator allmählich zu einer krystallinischen, von zähem Harz durchsetzten Masse erstarrt und demnächst genauer untersucht werden soll.

Ueber die

4. *Oxydation des Aethylmercaptophtalimides*

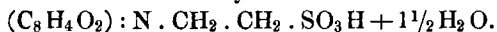
zum Diphtalimidoäthyldisulfid vgl. die folgende Notiz.

Zur weiteren

5. *Oxydation des Diphtalimidoäthyldisulfides*

erwärmt man es mit der 4fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.25 auf dem Wasserbade, bis es unter Entwicklung rother Dämpfe völlig in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure und giebt, im Gegensatz zur salpetersauren Lösung des Monosulfids (s. oben S. 1115), mit Wasser keine Fällung. Man dampft sie auf dem Wasserbade völlig ein; es hinterbleibt ein stark saurer Syrup, der beim Erkalten sofort zu einem Krystallkuchen erstarrt, sich leicht in Wasser und in Alkohol mit saurer Reaction löst und aus seiner Lösung in heissem Essigester in derben, glänzenden Kryställchen anschiesst. Dieselben schmecken bitter, erweichen von etwa 85° ab, und sind gegen 100° zu einer trüben Flüssigkeit geschmolzen, welche bei 102—103° völlig klar wird. Die Substanz ist

Phtalyltaurin



	Berechnet	Gefunden	
für $C_{10}H_9NSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$		I.	II.
C	42.55	42.29	— pCt.
H	4.26	4.47	— »
S	11.35	—	11.66 »

Bei einem Versuch, das Krystallwasser durch Erhitzen des Phtalyltaurins auf 160° zu bestimmen, trat völlige Zersetzung unter Schwärzung ein. Dass der obigen Formel entsprechend in der That ein krystallwasserhaltiges Phtalyltaurin und nicht etwa eine Taurinphthaloylsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} CO . NH . C_2H_4 . SO_3H + \frac{1}{2}H_2O \\ COOH \end{matrix}$ vorliegt, zeigt folgende

Basicitätsbestimmung.

Eine gewogene Menge Phtalyltaurin wurde in wässriger Lösung mit überschüssigem Baryumcarbonat gekocht und im Filtrat das Baryum bestimmt; dabei wurde, auf angewandte Substanz bezogen,

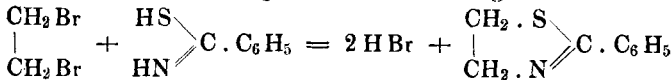
gefunden ber. für $C_{10}H_9NSO_5, 1\frac{1}{2}H_2O$: ba
0.2448; 0.2429 Baryum.

Das Phtalyltaurin zerfällt in Phtalsäure und Taurin, wenn man es mit 4 Theilen 20procentiger Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden lang kocht.

Das Kaliumsalz des Phtalyltaurins (Phtalimidisäthionsäure) ist bereits von Pellizzari und Matteucci¹⁾ durch Erhitzen von Taurinkalium mit Phtalsäureanhydrid bereitet worden.

6. Ueber μ -Methylthiazolin.

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich gemeinschaftlich mit Ph. Heymann eine Darstellungsweise der Thiazoline d. h. der Anhydrobasen von Amidomercaptanen der Fettreihe kennen gelehrt, welche darauf beruht, dass Alkylbromide mit Thiamiden in der Siedehitze unter Abspaltung von Bromwasserstoff reagiren; so wird beispielsweise aus Aethylenbromid und Thiobenzamid gemäss der Gleichung



μ -Phenylthiazolin gebildet.

Während diese Methode bei allen bisher untersuchten Thiamiden der aromatischen Reihe zum Ziele geführt hat, ist es nicht geglückt, Thiamide der Fettreihe, z. B. Thiacetamid³⁾ in der gewünschten Weise umzusetzen.

Nachdem ich nun mit Hrn. W. Coblenz (vgl. die folgende Notiz) eine neue Bildungsweise des μ -Phenylthiazolins beobachtet hatte, welche darin besteht, dass man benzoylirtes Diamidoäthylsulfid $[C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ mit Phosphorpentachlorid behandelt, das Product alkalisch macht und mit Dampf destillirt, versuchte ich, statt der Benzoylverbindung das entsprechende Derivat einer Fettsäure, und zwar zunächst der Essigsäure, darzustellen und einer analogen Behandlung zu unterwerfen.

6 g salzsaures Dithioäthylamin $[NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot S-]_2 \cdot 2HCl$ werden mit 4.5 g trockenem, gepulvertem Natriumacetat vermischt und mit 18 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht; dann giesst man das Ganze in eine Schale und verjagt durch Erhitzen auf dem Wasserbade das unangegriffene Anhydrid. Der dabei verbliebene, von Kochsalz durchsetzte Syrup enthält offenbar die gewünschte Acetylverbindung; sie wurde, da sie sich in Wasser ziemlich leicht löste und nicht krystallinisch zu gewinnen war, nicht isolirt, sondern direct weiter behandelt wie folgt. Der Syrup wird mit 12 g gepulvertem Phosphorpentachlorid verrührt, wobei (event. nach gelindem Erwärmen)

¹⁾ Giornale l'Orosi Mai 1888 (diese Berichte XXI, Ref. 620).

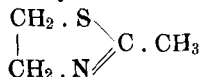
²⁾ Diese Berichte XXIII, 157.

³⁾ Ebend. XXIV, 783.

heftiges Schäumen eintritt und die Masse sich tiefroth färbt. Man erwärmt noch einige Minuten auf dem Wasserbade, bis die Masse nicht mehr aufschäumt, löst sie dann in heissem Wasser, wobei ein dunkles Harz verbleibt. Die wässrige Lösung wird in einen Kolben gebracht, mit Alkali übersättigt und destillirt. Das Destillat ist völlig klar, besitzt aber einen süsslichen Geruch; er rührt von der neuen Base her, welche wasserlöslich ist und sich fast ausschliesslich in den ersten Antheilen vorfindet. Man sammelt deshalb die ersten 15 bis 20 ccm Destillat gesondert auf und versetzt sie in einem Scheidetrichter mit festem Kali, wobei sich ein Oel an die Oberfläche hebt, welches man mit Aether ausschüttelt, mit Kali trocknet und nach Verjagen des Aethers destillirt. Dabei geht es zwischen 144.5—145⁰ (769 mm) als farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche mit Wasser mischbar ist, süsslich und pyridinartig riecht und heissend schmeckt.

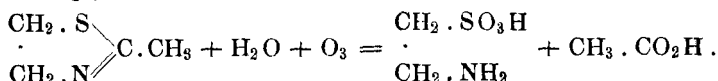
Sie ist den Analysen zufolge das erwartete

μ -Methylthiazolin,

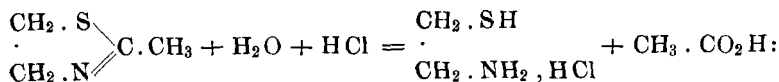


	Berechnet für C ₄ H ₇ NS	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	47.52	47.82	—	»
H	6.93	7.15	—	»
N	13.86	—	13.61	»

Mit der angegebenen Constitutionsformel steht das Verhalten der Substanz durchaus im Einklange: versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Substanz mit Bromwasser, bis die Färbung desselben nicht mehr verschwindet, und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt Taurin, welches nach folgender Gleichung¹⁾ entstanden ist:



Das Methylthiazolin wird durch Kochen resp. Eindampfen mit Salzsäure allmählich zerlegt und nach der Gleichung



die eingedampfte Lösung scheidet nämlich auf Zusatz von Kali nur noch geringe Mengen der öligen Thiazolinbase ab, zeigt den eigenthümlichen, an Schwefelwasserstoff resp. Schwefligsäure erinnernden

¹⁾ Vergl. auch diese Berichte XXIII, 159.

Geschmack des Aethylamidomercaptans und giebt mit Quecksilberchlorid eine krystallinische Fällung (s. oben), während eine Lösung von Methylthiazolin in kalter Salzsäure durch Sublimat nicht getrübt wird.

Das Methylthiazolin liefert in wässriger oder schwach salzsaurer Lösung mit Pikrinsäure ein schwer lösliches

Pikrat, $C_4H_7NS \cdot C_6H_3N_3O_7$:

Ber. f. $C_{10}H_{10}N_4O_7$	Gefunden
N 9.70	9.74 pCt.

welches in langen, etwas flachen, gelben Nadeln vom Schmp. 169 bis 170° anschießt.

Das Platinsalz des Methylthiazolins fällt aus alkoholischen Lösungen als hellgelbes Krystallpulver und löst sich sehr leicht in Wasser auf.

II. Verhalten des Bromäthylphtalimids in der Hitze.

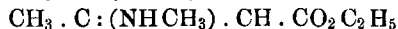
Bromäthylphtalimid zerfällt beim Erhitzen unter Schwärzung und Entwicklung von Bromwasserstoff. Nimmt man die Zerlegung der Substanz (10 g) in einem langsamen Kohlensäurestrom vor, so ist bei mässigem Erhitzen die Entwicklung des Bromwasserstoffs nach etwa einer Stunde beendet. Der Rückstand stellt eine zähe, schwarze Masse dar, welche beim Erkalten erstarrt (6.5 g). Wird nun stärker erhitzt, so bleibt im Kölbchen viel Kohle zurück, während etwa 2 g überdestilliren. Das Destillat erstarrt krystallinisch; es hinterlässt, wenn man es mit Schwefelkohlenstoff erwärmt, etwa 1 g Phtalimid; der in Lösung gegangene Antheil bildet nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine Krystallmasse. Sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 78° erhalten, welche sich durch Analyse und ihr Verhalten erwiesen als

Aethylphtalimid, $C_8H_4O_2 : N \cdot C_2H_5$ 1):

Ber. f. $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden
C 68.56	68.57 pCt.
H 5.14	5.26 »

III. Bromäthylamin und Acetessigester.

Nach Kuckert²⁾ vereinigt sich Acetessigester mit Methylamin zu einer festen Verbindung, welche indes schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser in $C_7H_{13}NO_2$ übergeht. Für letztere kommen die Formeln



in Betracht, und zwar dürfte die erstere Formel den Vorzug ver-

1) A. Michael, diese Berichte X, 1645.

2) Diese Berichte XVIII, 618.

dienen ¹⁾, da Kuckert eine analoge Verbindung aus Diäthylamin und Acetessigester bereiten konnte.

Der folgende Versuch mit Bromäthylamin, welcher im Gegensatz zu den obengenannten in wässriger Lösung vorgenommen worden ist, führte zu einem bromirten Körper von ähnlicher Constitution.

Eine Lösung von 3 g Bromäthylaminbromhydrat in etwa 100 ccm Wasser und 15 ccm Normalnatronlauge wird mit 2.4 g Acetessigester durchgeschüttelt, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist. Nach kurzem Stehen (10 Minuten) trübt sie sich und setzt bald darnach Krystalle (ca. 1 g) ab, welche man nach einer Stunde abfiltrirt. Sie lösen sich leicht in Säuren, nicht in Alkalien, werden leicht von Alkohol und Aether aufgenommen, lassen sich aus wenig heissem Ligroin umkrystallisiren und schmelzen alsdann bei 48—50°.

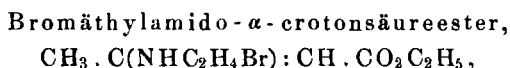
Den Analysen zufolge:

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₈ H ₁₄ BrNO ₂	I.	II.
C	40.68	41.06	— pCt.
H	5.93	6.14	— »
Br	33.90	—	34.25 »

sind sie nach der Gleichung



entstanden und somit als



zu bezeichnen.

Aus γ -Brompropylaminbromhydrat gewinnt man auf analogem Wege eine ölförmige Verbindung, welche bei Zimmertemperatur selbst nach längerem Stehen nicht erstarrte.

IV. Bromäthylphtalimid und Piperidin.

Dass sich primäre Basen mit der genannten Phtalylverbindung leicht umsetzen, und dass aus den gewonnenen Producten monosubstituirte Aethylendiamine NH₂ · CH₂ · CH₂ · NHX entstehen, ist mehrfach beobachtet worden ²⁾.

Im Folgenden wird der erste Versuch mit einem secundären Amin beschrieben.

¹⁾ Conrad und Limpach, diese Berichte XX, 945.

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte XXII, 457; vergl. auch die demnächst erscheinende Abhandlung von H. Newman.

12.5 g Bromäthylphtalimid werden mit 5 g Piperidin im Kolben vermischt, im Wasserbade 4 Stunden lang auf 100° erhitzt und dann mit Wasser ausgekocht, wobei etwas Harz zurückbleibt. Die eingedampften Filtrate hinterlassen einen krystalldurchsetzten Syrup, welchen man mit etwa 36 ccm Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) 2 Stunden lang im Kolben am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt verdünnt, von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt, die Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft und die verbliebene, krystallinische Masse aus heissem, absoluten Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen, getrocknet, in wenig Wasser gelöst und die event. filtrirte Lösung im Scheidetrichter mit festem Kali versetzt, wodurch ein Oel an die Oberfläche steigt, welches man mit Kali trocknet und dann destillirt. Dabei geht zunächst meist etwas Piperidin (Sdp. 105°) über, alsdann

n - A m i d o ä t h y l p i p e r i d i n ,



Berechnet für $C_7H_{16}N_2$		Gefunden		
		I.	II.	
C	65.62	65.78	—	pCt.
H	12.50	12.54	—	»
N	21.88	—	22.13	»

Die neue Base ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 183—184°, zieht Kohlensäure an unter Bildung von Krystallkrusten, riecht ähnlich dem Piperidin, aber schwächer, ist mit Wasser mischbar und ertheilt demselben alkalische Reaction.

Das Bromhydrat $C_7H_{16}N_2 \cdot 2HBr$ krystallisirt aus absolutem Alkohol in spitzen Nadeln:

Berechnet für $C_7H_{16}N_2Br$		Gefunden
Br	55.17	55.40 pCt.

Die salzsaure Lösung der Base giebt ein ziemlich schwer lösliches Chloroplatinat in langen Nadeln, ein ebenfalls schwer lösliches Chloraurat in rhombischen Täfelchen, eine hochrothe Fällung mit Jodwismuthkalium und wird von Kaliumbichromat, sowie Kaliumferrocyanid nicht gefällt.

Die Untersuchung der Base wird fortgesetzt.