

457. S. Gabriel und W. Michels: Zur Kenntniss des
Triamidopropans.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXIX.]

(Eingegangen am 8. October.)

Wir theilen im Folgenden einige Versuche mit, welche in der Absicht angestellt worden sind, ein Glied und zwar das niedrigste aus der Reihe der noch unbekanntten fetten Triamidokohlenwasserstoffe herzustellen.

Das Ziel ist zwar nicht erreicht worden, wohl aber ist es uns gelungen, ein Derivat des gesuchten Triamins zu bereiten.

Phosphorpentachlorid und β -Oxytrimethyldiphtalimid.

10 g β -Oxytrimethyldiphtalimid¹⁾, $[C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2]_2 CH \cdot OH$, werden fein pulverisirt und in 50 ccm Benzol eingetragen. Man erhitzt zum Sieden und giebt 7 g fein zerriebenes Phosphorpentachlorid hinzu. Es tritt momentan, unter Aufschäumen, Lösung ein. Gleich darauf krystallisirt aber das gebildete Product schon zum grössten Theil wieder aus. Nun wird noch $\frac{1}{4}$ Stunde weiter erhitzt, die Krystalle nach dem Erkalten filtrirt und zuerst mit Benzol, dann mit wässrigem Alkohol ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus ca. 70 ccm Eisessig erhält man bei langsamem Abkühlen grosse, schwach gefärbte, derbe Säulen, die bei 208–209° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen für das erwartete

β -Chlortrimethyldiphtalimid, $[C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2]_2 CHCl$.

Ber. für $C_{19}H_{13}N_2O_4Cl$	Gefunden
N 7.60	7.58 — pCt.
Cl 9.63	— 9.68 »

Zur Abspaltung der Phtalylgruppen wurden 7 g der Chlorverbindung mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure im Einschliessrohr bei 180–200° etwa 4 Stunden lang erhitzt. Die von der reichlich ausgeschiedenen Phtalsäure getrennte salzsaure Lösung hinterliess nach dem Eindampfen und Erkalten eine weisse, etwas hygroskopische Krystallmasse, aus welcher durch Auflösen in etwa 80 procentiger Essigsäure und Versetzen mit absolutem Alkohol glänzende weisse Krystallblättchen erhalten wurden. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Die Krystalle schmelzen bei 216° unter Aufschäumen, nachdem schon mehrere Grade vorher Bräunung eingetreten ist.

¹⁾ Goedeckemeyer, diese Berichte XXI, 2689; S. Gabriel, diese Berichte XXII, 224.

Sie bestehen aus: β -Chlortrimethylen-diaminchlorhydrat,
 $[\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2] 2\text{HCl}$.

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_3$		Gefunden	
C	19.83	20.16	— pCt.
H	6.06	6.28	— »
Cl	58.68	—	58.79 »

Die freie Base ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und kann aus dem salzsauren Salz nur durch ganz concentrirtes Alkali als farbloses Oel abgeschieden werden. Das gut krystallisirende Chloroplatinat löst sich ziemlich leicht. Das Pikrat dagegen ist schwer löslich; es krystallisirt in schönen Täfelchen oder Säulchen, welche bei 214° unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung gab

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$		Gefunden	
N	19.77	19.99	pCt.

Phtalimidkalium und β -Chlortrimethylen-diphtalimid.

Da die Zerlegung des β -Chlortrimethylen-diphtalimids durch Salzsäure glatt verläuft, so war Aussicht vorhanden, dass, wenn man für Chlor noch eine Phtalimidgruppe in das Molekül eingeführt hatte, durch Abspaltung der drei Phtalylreste ein Triamin entstehen würde.

Um zunächst die Triphthalimidverbindung darzustellen, wurden 10 g des β -Chlortrimethylen-diphtalimids fein gepulvert, mit 5 g Phtalimidkalium innig gemischt und im Schwefelsäurebade bei $215 - 225^\circ$ eine Stunde erhitzt. Bei 209° verflüssigte sich die Masse und wurde nun mit einem Glasstabe tüchtig durchgerührt. Nach dem Erkalten zertrümmerte man das Gefäss, pulverte die steinharte Masse in der Reibschale und verrührte mit 5procentiger Natronlauge, um Phtalimid zu lösen. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde das Ungelöste abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhielt halogenfreie Krystalle; in der Regel war aber noch mehrfaches fractionirtes Umkrystallisiren, wobei nur die ersten Ausschüsse verwerthet wurden, erforderlich, um ein reines Product von scharfem Schmelzpunkt zu gewinnen. Die Ausbeute betrug im besten Fall 5 g. Die röthlich gefärbten Nadeln zeigten den Schmp. $226 - 227^\circ$ und erwiesen sich als Triphthalimidopropan, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2]_3 : \text{CH} \cdot [\text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2]$.

Bemerkenswerth ist, dass Phtalimid und Methylen-diphtalimid¹⁾, welche in der Zusammensetzung vom Triphthalimidopropan nur wenig abweichen:

¹⁾ A. Neumann, diese Berichte XXIII, 1002.

		Berechnet für	
	$(C_8H_4O_2N)_3C_3H_5$	$(C_8H_4O_2N)_2CH_2$	$C_8H_4O_2.NH$
C	67.64	66.66	65.31 pCt.
H	3.55	3.28	3.40 »
N	8.77	9.15	9.52 »

auch in ihren Schmelzpunkten: 228° resp. 226° der Triptalylverbindung nahe stehen.

	Ber. für $C_{27}H_{17}N_3O_6$	Gefunden			
C	67.64	68.37	68.29	67.91	— pCt.
H	3.55	3.89	3.72	3.76	— »
N	8.77	—	—	—	8.47 »

Es wurde nun versucht, aus der Triptalimidoverbindung das Triamidopropan $NH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_2.NH_2$ zu gewinnen.

Durch stundenlanges Kochen mit wässriger Salzsäure, sowie durch Digestion mit 70procentiger Essigsäure, die mit Salzsäuregas gesättigt war (im Rohr bei 100°), gelang es zwar, Phtalsäure aus der Verbindung abzuspalten. Die von den Krystallen abfiltrirte Lösung enthielt jedoch nicht das erwartete Triamin, sondern fast ausschliesslich Salmiak. Uebergiesst man die nach dem Verdunsten der Lösung verbleibende Krystallmasse mit Kalilauge, so tritt reichlich Ammoniak auf; daneben macht sich ein schwacher Geruch nach Pyridinbasen bemerkbar.

458. Rob. Henriques: Ueber einige Derivate des *p*-Amidonaphtoläthers.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bereits vor annähernd drei Jahren habe ich im Interesse einer Fabrik, in der ich damals thätig war, das Analogon des Phtacetins in der Naphtalinreihe, den acetylrten *p*-Amido- α -naphtoläther, dargestellt; die damals gehegte Hoffnung, einen physiologisch wirksamen Körper zu erhalten, hat sich nicht bewahrheitet. Inzwischen sind, wenn auch nicht diese Verbindung, so doch alle diejenigen Körper von anderer Seite beschrieben worden, die zum Aufbau des »Naphtacetins« dienen, der 1.4-Nitronaphtoläthyläther von Heermann¹⁾, sein Reductionsproduct, der 1.4-Amidonaphtoläthyläther von Grandmougin und O. Michel²⁾. Unter diesen Umständen würde es sich

¹⁾ P. Heermann, Journ. f. prakt. Chem. 44, 238.

²⁾ E. Grandmougin und O. Michel, diese Berichte XXV, 972.