

409. M. Lehmann: Ueber einige geschwefelte Abkömmlinge des Propylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

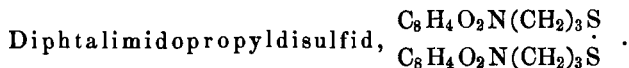
(Eingegangen am 23. Juli.)

Im Anschluss an die Arbeiten S. Gabriel's über geschwefelte Derivate des Aethylamins¹⁾ hat Verfasser die entsprechenden Körper der Propylreihe untersucht. Es stellten sich dabei nur geringe Abweichungen im Verhalten der einzelnen Repräsentanten der beiden homologen Reihen heraus.

I. Oxydation des Propylmercaptophthalimids.

Zur Darstellung des entsprechenden Disulfids versetzte man eine alkoholische Lösung des Propylmercaptophthalimids²⁾ $\text{HS} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ in der Hitze unter Umrühren mit pulverisirtem Jod so lange, bis die Braunfärbung nicht mehr verschwand. Dann wurde nach Entfärbung des überschüssigen Jods durch Zusatz von Natriumhyposulfit die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abschied, welches nach kurzem Stehen in der Kälte erstarrte und aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 90–91° krystallisirte.

Es erwies sich als



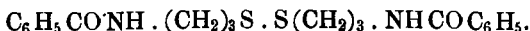
Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Procente: C 60.00, H 4.54, N 6.36, S 14.55.

Gef. » » 59.85, » 4.66, » 6.57, » 14.78.

Aus dem Disulfid erhält man durch dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf ca. 180° neben Phtalsäure salzsaures Dipropylamidodisulfid, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{S}]_2 \cdot 2\text{HCl}$, welches schon von S. Gabriel und W. E. Lauer³⁾ aus der Dipropyldisulfid- γ -diphtalaminsäure dargestellt worden ist. Das Salz wurde mit verdünntem Natriumhydrat und Benzoylchlorid tüchtig umgeschüttelt. Die dabei entstandene, zuerst zähe, dann aber erhärtende Masse schoss aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 122° an und bestand aus

Dibenzamidopropyldisulfid,



Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$.

Procente: C 61.85, H 6.19, S 16.49.

Gef. » » 61.55, 61.84, » 6.27, 6.36, » 16.61.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1137; 23, 87; 24, 1110, 1122, 3098.

²⁾ Diese Berichte 23, 87.

³⁾ Diese Berichte 23, 90.

Da nach S. Gabriel und V. Coblenz¹⁾ die entsprechende Aethylverbindung, das Dibenzamidoäthylsulfid bei der Behandlung

mit Fünffachchlorphosphor Phenylthiazolin $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{matrix} \diagup \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ liefert

und auch andere Säurederivate des Diamidoäthylsulfids ein ähnliches Verhalten zeigen, habe ich ähnliche Versuche mit der vorliegenden Propylverbindung angestellt in der Erwartung, zum Phenylpenthiazolin zu gelangen. Ich erhitzte daher eine Mischung von Dibenzamidopropylsulfid mit Phosphorpentachlorid im Molecularverhältniss 1:2 eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbad, wobei sie sich unter Aufschäumen verflüssigte. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde in trockenem Chloroform gelöst, von dem noch unangegriffenen Phosphorpentachlorid getrennt und nun mit trockenem Benzol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die nach mehrstündigem Verweilen im Exsiccator abfiltrirten Krystalle wurden in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt; dabei schied sich ein gelbliches Oel ab, welches mit Aether ausgeschüttelt und mit Wasserdampf übergetrieben wurde: es erwies sich sowohl durch seinen Schmp. (44°) als auch durch den seines Platinats (185°) als das erwartete, bereits von G. Pinkus²⁾ durch Erhitzen von Trimethylenchlorobromid mit Thiobenzamid dargestellte

μ -Phenylpenthiazolin, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{matrix} \diagdown \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

II. Oxydation des Propylmercaptophthalimids durch Salpetersäure.

Durch mehrstündiges Digeriren des genannten Mercaptans mit concentrirter Salpetersäure, Verdampfen der Lösung und Verjagen der überschüssigen Säure durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser wurde ein Product erhalten, welches aus Essigester in farblosen Blättchen vom Schmp. 101—108° krystallisirte und den Analysen zufolge

Phthalylhomotaurin, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_3\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ darstellt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 44.59, H 4.73, N 4.73, S 10.81.

Gef. » » 44.21, » 4.88, » 4.84, » 10.80.

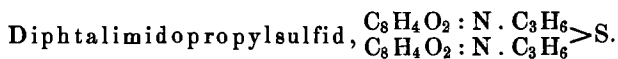
III. Darstellung von Diphtalimidopropylsulfid.

Während sich bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Bromäthylphthalimid im offenen Gefäss ziemlich beträchtliche Mengen von Diphtalimidoäthylsulfid bilden, entsteht unter analogen Be-

¹⁾ Diese Berichte 24, 1123.

²⁾ Diese Berichte 26, 1077.

dingungen aus der Propylverbindung sehr viel Mercaptopropylphtalimid; ich erhielt aus 25 g Bromverbindung etwa 14 g Mercaptanverbindung, welche durch das Bleisalz gereinigt wurde, und nur 4.5 g des gewünschten Sulfids. Ich schlug daher den zweiten, auch in der Aethylreihe gangbaren Weg ein und verfuhr wie folgt: Ein Gemisch von 5 g Propylmercaptophtalimid in 10 ccm absolutem Alkohol und 0.625 g Natrium in 12.5 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 6 g Brompropylphtalimid in 25 ccm Alkohol versetzt und das Gemisch eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle ab, die zuerst mit heissem Alkohol, dann zur Entfernung des Bromkaliums mit Wasser ausgewaschen wurden. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen mit Aether glatt bei 118° , bildeten feine Nadeln und waren das erwartete



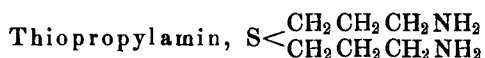
Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SO}_4$.

Procente: C 64.71, H 4.90, N 6.86, S 7.84.

Gef. » » 64.51, » 5.07, » 6.97, » 8.07.

a) *Spaltung des Sulfids.*

Um das freie Amin darzustellen, wurden 10 g der Phtalylverbindung unter Erwärmen in ungefähr 20 ccm zehnprocentiger Kalilauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt, solange eine milchige Trübung entstand, und tüchtig durchgeschüttelt. Die abgesehiedene, zusammengeballte Masse — offenbar Propylsulfidphtalaminsäure — wusch ich mit Wasser und kochte sie 3 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler, wobei sie fast ganz in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit filtrirt und eingedampft, der Rückstand mit wenig kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und auf ein kleines Volumen eingedampft: aus der Lösung schied sich dann auf Zusatz von festem Kali das



als farbloses Oel ab (1 g), welches unter 753 mm Druck bei 247 bis 248° siedete. Es zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften des Thioäthylamins.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$.

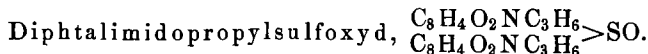
Procente: C 48.65, H 10.81, N 18.92.

Gef. » » 48.55, » 10.95, » 19.17.

b) *Oxydation des Sulfids durch Brom.*

Versetzt man eine Lösung von 5 g Sulfid in 25 ccm Eisessig auf dem Wasserbade mit Bromwasser, bis die Bromfärbung nicht mehr verschwindet, erhitzt dann und fügt nochmals Bromwasser hinzu, bis

die röthliche Farbe auch in der Wärme bestehen bleibt, so scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle aus, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind und aus heissem Wasser in schönen Nadeln vom Schmp. 158—159° anschliessen. Sie sind

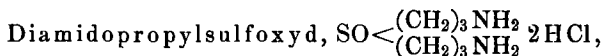


Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SO}_5$.

Procente: C 62.26, H 4.72, N 6.80.

Gef. » » 61.25, 62.17, » 5.99, 4.78, » 6.82.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wurden 5 g Sulfoxyd mit 70 ccm zwanzigprocentiger Salzsäure drei Stunden gekocht. Die nach dem Erkalten abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten einen braunen Syrup. Aus der Lösung desselben in heissem Alkohol krystallisirten weisse Nadeln aus, deren Analyse ungefähr auf das salzsaure



stimmte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SOCl}_2$.

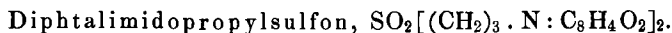
Procente: C 30.38, H 7.60.

Gef. » » 30.03, » 7.90.

Weitere Analysen sowie die Darstellung der freien Base mussten wegen der allzu geringen Ausbeute unterbleiben. Das aus einer kleinen Probe des Salzes bereitete Pikrat krystallisirte aus Alkohol in hellgelben Nadelchen, welche von 203° ab sinterten und bei 208° zu einer schwärzlichen Flüssigkeit schmolzen.

c) Oxydation des Sulfids mit Chromsäure.

5 g Sulfid wurden in einer Mischung von 50 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst, mit 4 g Chromsäure versetzt und eine Viertelstunde lang erhitzt. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle aus, welche nach Auswaschen mit Alkohol aus Nitrobenzol in weissen Blättchen vom Schmp. 173° anschossen. Die Analyse kennzeichnete sie als das erwartete



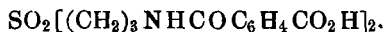
Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SO}_6$.

Procente: C 60.00, H 4.55, N 6.36, S 7.27.

Gef. » » 60.42, » 4.67, » 6.62, » 7.37.

Durch Lösen des Sulfons in warmer, alkoholischer Kalilauge und darauffolgendes Ansäuern mit Salzsäure wurden nach dem Erkalten weisse, nadelförmige Krystalle erhalten, welche zwischen 181 und 186° schmolzen; sie erwiesen sich als

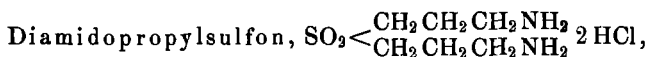
Propylsulfondiphtalaminsäure,

Analyse: Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SO}_8$.

Procente: C 55.46, H 5.04.

Gef. » » 55.35, » 5.29.

Diese Säure wird durch Kochen mit Salzsäure wie üblich gespalten in Phtalsäure und salzsaures



welches aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp. 203—206° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$.

Procente: C 28.46, H 7.11, N 11.07.

Gef. » » 28.23, » 7.32, » 11.05.

Das Pikrat, $\text{SO}_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln, die gegen 192° sintern und bei 197° schmelzen.

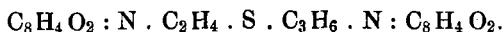
Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{SO}_{16}$.

Procente: N 17.55.

Gef. » » 17.95.

Auf demselben Wege, der zum Diphtalimidopropylsulfid geführt hatte, versuchte ich nun ein Diphtalimidoäthylpropylsulfid darzustellen. Zu diesem Zweck versetzte ich 5 g Propylmercaptophtalimid in ungefähr 10 ccm absolutem Alkohol mit 0.63 g Natrium in 12.5 ccm Alkohol, goss eine Lösung von 6 g Bromäthylphtalimid in 25 ccm Alkohol dazu und kochte eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle aus, die jedoch zum grossen Theil aus unverändertem Bromäthylphtalimid bestanden. Erst nach zehn- bis zwölfmaligem fractionirten Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in dem das Bromäthylphtalimid etwas leichter löslich ist, als das erwartete Product, erhielt ich einen bromfreien Körper, der in schönen Nadeln krystallisirte, in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester ziemlich leicht, in Ligroïn schwer und in Wasser nicht löslich war. Der Körper, der bei 123—124° schmolz, war das erwartete

Diphtalimidoäthylpropylsulfid,

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$.

Procente: C 63.96, H 4.57, N 7.11.

Gef. » » 63.60, » 4.69, » 6.91.

Es möge hier schliesslich noch ein Versuch Platz finden, den ich angestellt habe, um die Reihe der am Alkyl amidirten *n*-Alkyl-

piperidine zu vervollständigen. Aus dieser Körperklasse sind bisher nur zwei Glieder bekannt, nämlich das ω -Amido-*n*-äthylpiperidin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10}$, welches von S. Gabriel¹⁾ aus Piperidin und Bromäthylphtalimid hergestellt, und das ω -Amido-*n*-butylpiperidin, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10}$, welches P. Blanck²⁾ durch Reduction des Piperidobutyronitrils gewonnen hat.

Ich habe die Propylverbindung wie folgt bereitet: 2.5 g Brompropylphtalimid wurden in 10 ccm trocknen Benzols gelöst, mit 1.8 g Piperidin versetzt und zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die Mischung in eine gallertartige Emulsion umwandelte. Nach dem Abblasen des Benzols und des unveränderten Piperidins verdampfte ich die Flüssigkeit zur Trockne und erhielt dabei eine Krystallkruste, welche alsdann zwei Stunden lang mit 12 ccm Bromwasserstoffsäure ($d = 1.47$) gekocht wurde. Nachdem das Reactionproduct mit wenig Wasser verdünnt und filtrirt und das Filtrat etwas eingedampft worden war, schied sich auf Zusatz von festem Kali ein hellgelbes Oel ab. Mit Kali getrocknet ergab es beim Fractioniren wenig Piperidin und

ω -Amido-*n*-propylpiperidin, $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit von basischem Geruch und dem Siedepunkt 204° bei 751 mm Druck.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2$.

Procente: C 67.60, H 12.68, N 19.72.

Gef. » » 67.36, » 12.84, » 19.82.

Das Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, krystallisirt in goldgelben Säulen, die sich bei 206° bräunen und bei 209° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_7$.

Procente: N 18.87.

Gef. » » 18.58.

Die drei homologen Amidoalkylpiperidine zeigen also folgende Siedepunkte:

$\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$	Sdp. $183-184^\circ$	}	Diff.
$\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$	» 204°		20—21°
$\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$	» 225°		} 21°

¹⁾ Diese Berichte 24, 1120.

²⁾ Ebend. 25, 3043.