

Es ist uns also zum ersten Male gelungen, aus der phosphorigen Säure in ähnlicher Weise Aethylphosphinsäure zu erhalten, wie man aus der schwefligen Säure Aethylsulfosäure erhält und somit auch die Constitution beider Säuren auf die gleiche Basis zu stellen.

Rostock, 14. April 1897.

**180. A. Michaelis und P. Graentz: Ueber die Thionyl-
derivate der aliphatischen Diamine.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April.)

Der Eine¹⁾ von uns hat in einer ausführlichen Abhandlung gezeigt, dass sich in die primären Amine der verschiedensten Art an Stelle zweier Wasserstoffatome das Radical Thionyl einführen lässt. Auch bei den Diaminen der aromatischen Reihe ist dies von Buntrock²⁾ nachgewiesen, indem dieser in der *p*- und *o*-Reihe wohlcharakterisirte Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{matrix} N:SO \\ N:SO \end{matrix}$ erhielt. Solche Dithionylamine waren dagegen in der aliphatischen Reihe noch nicht bekannt. Um festzustellen, ob dieselben überhaupt existiren und wenn dies der Fall, ob dieselben ebenso leicht veränderlich sind wie die der aliphatischen Monamine, haben wir die Einwirkung von Thionylchlorid sowie von Thionylanilin auf Aethylen- und Trimethyldiamin, sowie auf die salzsauren Salze dieser Basen untersucht.

Thionyläthylendiamin, $SO:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:SO$.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige wasserfreie Aethylendiamin wurde aus dem käuflichen Präparat erhalten, indem dies zunächst mit festem Aetzkali getrocknet und dann die abgegossene Base mit einem Ueberschuss von metallischem Natrium versetzt wurde. Sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr erfolgte, wurde vorsichtig im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei die anfangs flüssige Abscheidung allmählich fest wurde und dann das Aethylendiamin abdestillirt. Das Destillat wurde nochmals in gleicher Weise mit Natrium behandelt. Bei erneuter Destillation wurde nunmehr ein ganz wasserfreies, bei 116.5° siedendes Product erhalten, das beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die bei 8.5° schmolz.

¹⁾ Michaelis, Ann. d. Chem. 274, 173.

²⁾ Dasselbst S. 259.

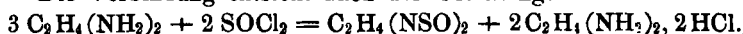
Zur Darstellung der Thionylverbindung wurden 13.5 g dieses wasserfreien Aethylendiamins (3 Mol.) in ca. 200 ccm trocknen Aethers suspendirt (eine klare Lösung findet nicht statt) und unter Kühlung mit Eis und Kochsalz und unter fortwährendem Umschütteln 17.8 g Thionylchlorid (2 Mol.) tropfenweise hinzugefügt. Es entstand dabei unter lebhafter Reaction sofort ein hellgelber Niederschlag, der sich als salzsaures Aethylendiamin erwies, während das gebildete Thionyläthylendiamin in Lösung ging. Zur Vollendung der Reaction und um den sehr voluminösen Niederschlag dichter und leichter auswaschbar zu machen, wurde das Ganze zuletzt am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang erhitzt, filtrirt und schnell mit trockenem Aether nachgewaschen. Nachdem der Aether vom Filtrat aus dem Wasserbade abdestillirt worden war, wurde der rothbraune dickliche Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, wobei zuerst etwas unverändertes Thionylchlorid, dann (unter 25 mm Druck) zwischen 92 und 95° ein noch etwas chlorhaltiges Product und darauf das reine Thionyläthylendiamin überging. Eine Schwefelbestimmung zeigte, dass in der Verbindung zwei Thionylreste enthalten waren.

Analyse. Ber. für $C_2H_4N_2S_2O_2$.

Procente: S 42.10.

Gef. » » 41.96.

Die Verbindung entsteht nach der Gleichung:



Das Thionyläthylendiamin bildet eine hellgelbe, etwas dickliche Flüssigkeit von stechendem, an Chlorkalk erinnerndem und zugleich etwas aromatischem Geruch, welche unter 25 mm Druck bei 100° siedet und beim Abkühlen zu einer gelben Krystallmasse erstarrt, die bei 5.5° schmilzt. Beim Aufbewahren, auch in vollständig geschlossenen bezw. zugeschmolzenen Gefässen, tritt allmählich unter Braunfärbung eine vollkommene Verharzung ein, wie dies bei den Thionylaminen der primären aliphatischen Monamine der Fall ist, während sich die aromatischen Thionylamine unverändert aufbewahren lassen.

In Wasser sinken die Tropfen des Thionyläthylendiamins unter und gehen dann allmählich in Lösung. Versetzt man diese mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich schweflige Säure, versetzt man sie mit Natronlauge und erwärmt, so tritt der Geruch des Aethylendiamins auf.

In Alkohol ist die Thionylverbindung leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit etwas Benzaldehyd, so entsteht ein weisser Niederschlag unter lebhafter Erwärmung, der die unten beschriebene Benzaldehydäthylenthionaminsäure darstellt.

Auf salzsaures Aethylendiamin (in Benzol suspendirt) wirkt das Thionylchlorid etwas, aber nur sehr wenig ein, doch wird so that-

sächlich Thionyläthylendiamin gebildet, das durch Destillation isolirt wurde.

Thionylanilin (in Aether gelöst) wirkt auf Aethylendiamin sehr energisch unter Bildung eines sehr leicht veränderlichen, gelben Niederschlages ein. Aus dem Filtrat liess sich jedoch kein Thionyläthylendiamin isoliren.

Aethylenthionaminsäure und Derivate.

Trocknes Schwefeldioxyd wirkt auf Aethylendiamin sehr heftig ein, indem als Endproduct eine dunkle harzige Masse entsteht. Verdünnt bezw. suspendirt man die Base in trockenem Aether, so entsteht durch Schwefeldioxyd ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich leicht gelb färbt und nach dem Trocknen im Vacuum-exsiccator neben Phosphorpentoxyd eine leichte, sehr hygroskopische Masse bildet. Die Verbindung verliert anfangs beständig Schwefeldioxyd und entspricht nach einiger Zeit der Formel $C_2H_4(NH_2)_2, SO_2$. Vier Analysen von Material, das dem Exsiccator zu verschiedenen Zeiten entnommen wurde, gaben folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_2H_4N_2H_4, 2SO_2$. Procente: S 34.00.

Ber. für $C_2H_4N_2H_4, SO_2$. » » 25.80.

Gef. » » 29.60, 27.50, 26.90, 25.91.

Es entsteht danach offenbar zuerst die Verbindung $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}, 2SO_2$

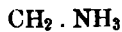
oder die Aethylendithionaminsäure $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup NHSO_2H \\ \diagdown NHSO_2H \end{matrix}$ die aber rasch

Schwefeldioxyd verliert, um in die beständige Verbindung $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}, SO_2$

überzugehen, welche entsprechend dem früher Angeführten¹⁾ als inneres Salz der Aethylenthionaminsäure zu betrachten ist.



oder



Das Salz ist eine weisse, sehr hygroskopische Masse, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Gasentwicklung und Schwärzung Zersetzung erleidet.

Erhitzt man eine wässrige Lösung von Schwefeldioxyd mit Aethylendiamin im zugeschmolzenen Rohr auf 160–180°, so bildet

sich freier Schwefel; es wird aber kein Piazthiol $\begin{matrix} CH_2 \cdot N \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} \gg S$ gebildet,

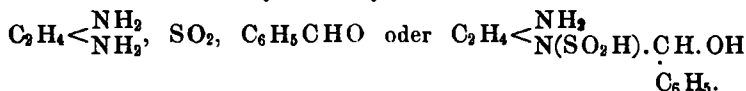
ebenso wenig wie nach Hinsberg²⁾ durch Einwirkung von seleniger Säure auf Aethylendiamin ein Piaselenol entsteht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 183.

²⁾ Diese Berichte 22, 2896.

Bei weitem beständiger, als die Aethylenthionaminsäure sind die Verbindungen derselben mit Aldehyden.

Benzaldehyd-Aethylenthionaminsäure,



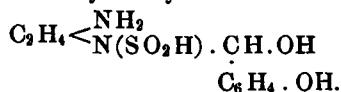
Eine Lösung von Aethylendiamin in Alkohol wurde mit Schwefeldioxyd gesättigt, die äquivalente Menge Benzaldehyd hinzugesetzt und alsdann das Lösungsmittel verdunstet. Es hinterblieb ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver, das mit Aether gewaschen und aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Analyse führte zu obiger Formel.

Analyse: Ber. Procente: C 46.96, H 6.09, N 12.17, S 13.91.
Gef. » » 46.63, » 6.38, » 12.57, » 14.10.

Die Verbindung bildet kleine weisse Blättchen, die bei 169° schmelzen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether, Benzol u. s. w. nicht löslich sind.

Die wässrige Lösung zersetzt sich in der Kälte allmählich, beim Erwärmen schnell. Beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entweicht Schwefeldioxyd.

Salicylaldehydäethylenthionaminsäure,

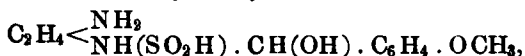


Verdunstet man eine mit Schwefeldioxyd gesättigte alkoholische Lösung von Aethylendiamin, die mit der entsprechenden Menge von Salicylaldehyd versetzt war, so hinterbleibt nur eine syrupöse Masse, aus der sich nichts Krystallinisches ausscheidet. Fügt man aber zu der Lösung viel Aether, so entsteht ein hellgelber, leicht zähflüssig werdender Niederschlag, der auf einer Thonplatte im Exsiccator getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: S 13.00.
Gef. » » 13.40.

Die Verbindung bildet ein hellgelbes, krystallinisches, hygroskopisches Pulver, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich ist. Es zersetzt sich beim Erhitzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

Anisaldehydäethylenthionaminsäure,

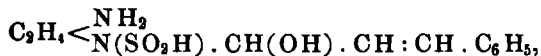


scheidet sich auf Zusatz von Anisaldehyd zu einer alkoholischen Lösung von schwefligsaurem Aethylendiamin als krystallinisches Pulver

aus, das aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet weisse kleine Nadelchen, die bei 166° schmelzen.,

Analyse: Ber. Procente: C 46.15, H 6.16, N 10.77, S 12.30.
Gef. » » 45.80, » 6.37, » 10.64, » 12.12.

Die entsprechende Zimmtaldehydverbindung,



bildet einen schwach gelb gefärbten Niederschlag, der sich nicht unverändert umkrystallisiren lässt und bei 165° unter Zersetzung und Aufschäumen schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: S 12.5.
Gef. » » 11.9.

Mit Furfurol giebt eine alkoholische Lösung von Aethylen-diaminsulfid eine braune harzige Fällung, die auf Thonplatten gestrichen, im Exsiccator neben Schwefelsäure und Natronkalk in ein schmutzig-braunes Pulver übergeht. Durch Lösen in viel heissem Alkohol erhält man die Verbindung in kurzen, gelbbraunen, zu Sternen vereinigten Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_2H_4(NH_2)_2, (SO_2), (C_4H_8O . CHO)$.

Procente: C 38.18, H 5.45.
Gef. » » 38.20, » 5.60.

Die Verbindung schmilzt bei 153°.

Thionyltrimethyldiamin, $SO : N . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N : SO$.

Das Trimethyldiamin wurde nach der Vorschrift von E. Fischer und Koch¹⁾ durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf alkoholisches Ammoniak in guter Ausbeute gewonnen und wie bei Aethyldiamin angegeben durch Destillation über Natrium wasserfrei erhalten. Es ist in Aether leicht löslich.

Die Darstellung der Thionylverbindung erfolgte in ganz ähnlicher Weise wie bei dem entsprechenden Thionylamin des Aethyldiamins angegeben, unter Anwendung von 23.8 g Thionylchlorid, die mit 50 ccm trockenem Aether verdünnt waren, und 22.2 g Trimethyldiamin, die wir in 300 ccm trockenem Aether gelöst hatten. Das sich ausscheidende salzsaure Salz der Base färbt sich zuletzt dunkelbraun, ballt sich zusammen und setzt sich fest zu Boden, so dass sich die ätherische Lösung leicht filtriren lässt.

Das Thionyltrimethyldiamin, $C_3H_8(N : SO)_2$, bildet eine goldgelbe Flüssigkeit, die unter 26 mm Druck bei 117° siedet und einen stechenden und zugleich etwas aromatischen Geruch besitzt.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1799.

Beim Abkühlen in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt es nicht. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: S 38.55.
Gef. » » 38.24.

In Wasser sinkt das Dithionylamin unter, ganz wie die Aethylenverbindung, indem allmählich Lösung eintritt, in welcher einerseits leicht schweflige Säure, anderseits Trimethylendiamin nachzuweisen ist. Auf Zusatz von Benzaldehyd zu der alkoholischen Lösung tritt auch hier Abscheidung einer Aldehydthionaminsäure ein.

Trimethylenthionaminsäure und Derivate.

Das Trimethylendiamin verhält sich gegen Schwefeldioxyd ganz ähnlich wie das Aethylendiamin. Das trockne Gas verharzt die Verbindung, wenn sie unverdünnt ist; leitet man es in eine alkoholische Lösung, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich bei weiterem Einleiten des Gases wieder löst. Es bildet sich wahrscheinlich eine Thionaminsäure, die sich jedoch nicht isoliren liess.

Versetzt man die klare, mit Schwefeldioxyd gesättigte, alkoholische Lösung des Trimethylendiamins mit aromatischen Aldehyden, so entstehen entweder sogleich oder auf Zusatz von Aether Niederschläge, die eine Verbindung gleicher Moleküle der Base, Schwefeldioxyd und Aldehyd darstellen.

Die Benzaldehydverbindung, $C_6H_5 \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ N(SO_2H) \end{matrix} \right\rangle CH(OH).C_6H_5$, schmilzt bei 102° (Ber. Proc. S 13.11, Gef. 13.6), die Salicylaldehydverbindung bildet ein citrongelbes, sehr hygroskopisches Pulver, das bei 104° schmilzt (Ber. Proc. S 12.3, Gef. 12.5), die Anis- und Zimmt-Aldehydverbindung sind ebenfalls sehr hygroskopisch und schmelzen unter Zersetzung. Ganz ähnlich verhält sich auch die Verbindung mit Furfurol.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dass auch die aliphatischen Diamine wohlcharakterisirte Thionyl-Verbindungen zu bilden im Stande sind.

R o s t o c k , den 20. April 1897.