

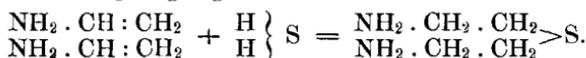
Das Chloraurat, $C_4H_7NO \cdot HAuCl_4$, ist schwer löslich in Wasser, bildet quadratische citronengelbe Täfelchen und schmilzt bei 184—185°. Nach dem Trocknen im Vacuum lieferte es beim Verglühen:

46.3 pCt. Au, ber. 46.2 pCt. Au f. $C_4H_8NOAuCl_4$.

3. Vinylamin und Schwefelwasserstoff.

Die beiden Körper wirken unter lebhafter freiwilliger Erhitzung auf einander ein. Man kühlt deshalb, während der Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, die Base durch Einstellen in ein Gefäß mit Eiswasser ab, wobei sie ihre Dünflüssigkeit einbüsst und in einen trüben Syrup übergeht. Dieser löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction. Die Lösung giebt mit Pikrinsäure ein schwer lösliches Pikrat in feinen gelben Nadeln, welche im Hinblick auf ihren Schwefelgehalt (5.7 pCt., berechnet 5.5 pCt. S für $[NH_2C_2H_4]_2S$, $2C_6H_3N_3O_7$) und auf ihren Schmp. 210° (statt 212°) als Pikrat des Thioäthylamins¹⁾ anzusprechen sind.

Demnach hat sich Schwefelwasserstoff an Vinylamin im Sinne folgender Gleichung angelagert:



Es scheint, dass durch Anlagerung von Wasser an Vinylamin die entsprechende Sauerstoffverbindung entstehen kann (vergl. diese Ber. 21, 1053).

447. Martin Fränkel: Ueber Trimethylen-*p*-tolylldiamin und γ -Jodpropylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. October.)

Zu den aromatisch-monosubstituirten Derivaten des Trimethylen-diamins, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHX$, führen zwei Wege: entweder setzt man γ -Brompropylphthalimid mit aromatischen Aminen um und spaltet aus dem entstandenen Product den Phthalylrest ab:



oder man unterwirft *N*-alphylierte Pyrazole der Reduction:



¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 24, 1114.

Nach ersterem Verfahren hat A. Goldenring¹⁾ das Trimethylenphenyldianin, nach letzterem Verfahren L. Albiano²⁾ dieselbe Base und eine Reihe von Homologen derselben, u. Andern das Trimethylen-*p*-tolylidiamin gewonnen.

Da die letztgenannte Base nur sehr kurz beschrieben worden ist, so habe ich, von Hrn. Prof. S. Gabriel veranlasst, sie in grösserem Maassstabe aus γ -Brompropylphtalimid dargestellt und etwas eingehender untersucht.

Die Ergebnisse meiner Arbeit theile ich im Folgenden kurz mit.

I. γ -Brompropylphtalimid und *p*-Toluidin-

63.5 g γ -Brompropylphtalimid (1 Mol.) werden mit 50.5 g *p*-Toluidin (2 Mol.) im Wasserbade erwärmt. Das Gemisch schmilzt zu einer klaren gelben Flüssigkeit, in der die Temperatur plötzlich auf ca. 155° steigt. Zur Vollendung der Reaction wird die Substanz darauf circa 1 Stunde auf 150° erbitzt.

Das erkaltete und gepulverte Reactionsproduct wird in einem Kolben mit Ammoniak versetzt und das freie *p*-Toluidin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Zur weiteren Reinigung werden die wasserunlöslichen, gelben, krystallinischen Stücke in heissem Alkohol gelöst, und die nach dem Erkalten ausgeschiedene Substanz aus heissem Essigester umkrystallisirt.

Das *p*-Toluidopropylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.C_3H_6.NH.C_7H_7$, stellt feine citronengelbe Nadeln dar, die in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Eisessig leicht löslich, in Ligroin dagegen sehr schwer löslich sind. Schmelzpunkt 134—136°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 73.47, H 6.12, N 9.53.

Gef. » » 72.84, » 6.18, » 9.87.

Löst man den Körper durch Erwärmen in verdünnter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle aus, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen und das Chlorhydrat, $C_{18}H_{18}N_2O_2.HCl$ darstellen. Das Salz bildet kleine weisse Nadeln, die mit Wasser sich dissociiren. Schmelzpunkt 198°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}N_2ClO_2$.

Procente: Cl 10.75.

Gef. » » 10.78.

Ändert man den vorbeschriebenen Versuch in der Weise ab, dass man nur die Hälfte des *p*-Toluidins in Action treten lässt, so scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des gereinigten Reactionsproductes beim Stehen zunächst eine kleine Menge gut ausgebildeter gelber Krystalle

¹⁾ Diese Berichte 23, 1169.

²⁾ Gazz. chim. 18, 360, 366; s. auch Marchetti, 22, 368; 23, 427.

ab. Aus 10 g γ -Brompropylphtalimid und 4 g *p*-Toluidin wurden auf diese Weise circa 1.2 g Krystalle erhalten. Dieselben bestehen aus *p*-Toluidodipropyldiphtalimid, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_6]_2 \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$; es bildet schöne gelbe Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind, sich aber im Verhalten gegen Lösungsmittel dem *p*-Toluidopropylphtalimid anschliessen. Schmelzpunkt 124° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 72.35, H 5.61, N 8.73.

Gef. » » 72.38, » 5.76, » 8.68.

Die verfügbare Menge reichte nicht hin, um daraus durch Spaltung mittels Salzsäure Di-trimethylen-*p*-tolyltriamin zu gewinnen.

Spaltung des *p*-Toluidopropylphtalimids. 50 g *p*-Toluidopropylphtalimid kocht man mit 250 ccm 20-procentiger Salzsäure, ca. 4 Stunden am Rückflusskühler. Die Substanz geht vollständig in Lösung, welche nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei erstarrt.

Nach Zusatz von Wasser wird die abgespaltene Phtalsäure abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der braune Rückstand in wenig Wasser gelöst. Von noch vorhandener Phtalsäure filtrirt man wieder ab und versetzt die klare braune Lösung mit Kalilauge, wobei sich das Diamin als braunes Oel auf der Oberfläche abscheidet. Die Flüssigkeiten werden im Scheidetrichter getrennt, das Diamin einige Zeit über Aetzkali stehen gelassen und durch zweimalige Destillation gereinigt.

Die Ausbeute betrug nur 10 g gegenüber der theoretischen Menge von 28 g.

Das Trimethylen-*p*-tolyldiamin stellt eine farblose, später gelbliche, unangenehm ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.0253 (15°) dar. Siedepunkt 283° bei 763 mm. Nach Albiano liegt der Siedepunkt bei $286 - 287^\circ$ (i. D.).

Das Diamin ist in Wasser etwas löslich und ertheilt demselben stark alkalische Reaction; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. An der Luft trübt es sich, indem es mit Begierde Kohlensäure anzieht und festes kohlen-saures Diamin bildet. Mit Chloroform und Kalilauge erwärmt, giebt es die Isonitrilreaction. Mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung des Diamins himberroth.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

Procente: C 73.17, H 9.76, N 17.07.

Gef. » » 73.29, » 9.53, » 16.86.

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, stellt weisse Säulchen dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether, Chloroform und Lignoïn dagegen unlöslich sind. Nach Albiano schmilzt es nicht bei 240° ; ich fand den Schmelzpunkt 257° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N_2Cl_2$.

Procente: C 50.85, H 7.63, N 11.86, Cl 29.66.

Gef. » » 50.95, » 7.51, » 11.56, » 29.49.

Das Chloroplatinat, $C_{10}H_{18}N_2PtCl_6$, schießt aus Alkohol in gelben Krystallen an und zeigt den Schmelzpunkt 205° . Ber. für $C_{10}H_{18}N_2PtCl_6$: 33.97, gef. 33.42 pCt. Pt.

Durch Zusatz von Goldchlorid zu einer concentrirten und mit Salzsäure versetzten Lösung des salzsauren Trimethylen-*p*-tolylldiamins entstehen goldgelbe Krystalle des betreffenden Doppelsalzes. Dieselben zersetzen sich jedoch sehr bald unter Schwärzung.

Das Pikrat, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$, fällt beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Trimethylen-*p*-tolylldiamin und pikrinsaurem Natrium aus und schießt aus heissem Alkohol in grünlich-gelben, unregelmässig verzweigten Säulchen vom Schmelzpunkt 113° an.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{22}N_8O_{14}$.

Procente: N 18.01.

Gef. » » 18.11.

Trimethylen-*p*-tolylldiamin und Kaliumcyanat. 4 g Trimethylen-*p*-tolylldiamin (1 Molekül) wurden im Porzellanschälchen mit 1 Mol. Salzsäure = 24.4 ccm Normalsalzsäure versetzt und eine Lösung von 1 Molekül = 2 g Kaliumcyanat hinzugefügt. Beim Eindampfen der Lösung schied sich nach kurzer Zeit *p*-Toluidopropylharnstoff, $NH_2.CO.NH.C_6H_5.NH.C_7H_7$, in weissen prismatischen Säulchen ab, die in Alkohol, Essigester, Chloroform, Eisessig, in heissem Wasser, auch in Aether und Benzol löslich, in Ligroin dagegen nicht löslich sind und bei 152° unter Entwicklung von Ammoniak schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}N_3O$.

Procente: C 63.77, H 8.21, N 20.29.

Gef. » » 63.41, » 8.17, » 20.29.

Um den nach dem Schmelzen des *p*-Toluidopropylharnstoffs restierenden Körper bestimmen zu können, wurden 1.5 g des Harnstoffs in einem mit siedendem Aethylbenzoat umgebenen Reagensglase (212°) so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war. Die flüssige braune Schmelze erstarrte beim Erkalten krystallinisch und ging beim Kochen mit Wasser bis auf einen kleinen harzigen Rückstand in Lösung. Das Filtrat liess beim Erkalten einen neuen Körper in schönen weissen Krystallen ausfallen, der nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute betrug 0.6 g.

Wie die Analyse ergab, war aus dem *p*-Toluidopropylharnstoff 1 Mol. Ammoniak ausgetreten und somit Trimethylen-*p*-tolylharnstoff, $CO \left\langle \begin{array}{c} N(C_6H_4 \cdot CH_3)C H_2 \\ NH \dots\dots\dots C H_2 \end{array} \right\rangle CH_2$, entstanden. Der Körper stellt weisse viereckige Täfelchen vom Schmelzpunkt 207° dar, die sich in ihren

Löslichkeitsverhältnissen dem vorher besprochenen *p*-Toluidopropylharnstoff anschliessen. Der Trimethylen-*p*-tolylharnstoff destillirt unzersetzt, ist eine schwache Base und bildet ein salzsaures Salz, das jedoch schon durch viel Wasser wieder zerlegt wird. Auch ein gut krystallisirendes Doppelsalz mit Platinchlorid wurde erhalten, doch konnten wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials keine Analysen der Salze ausgeführt werden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O$.

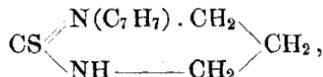
Procente: C 69.47, H 7.37, N 14.74.

Gef. » » 68.84, » 7.24, » 14.75.

Trimethylen-*p*-tolylldiamin und Sulfocyankalium. 2 g (1 Molekül) Diamin wurden im Porcellanschälchen mit 1 Molekül Salzsäure = 12.2 ccm Normalsalzsäure versetzt und eine Lösung von 1 Mol. = 1.2 g Kaliumsulfocyanat hinzugefügt. Beim Eindampfen der Lösung erhielt ich jedoch nicht, wie bei dem Versuche mit Kaliumcyanat, Krystalle; auch nach einstündigem Erwärmen des Rückstandes im Toluolbade auf 110° war keine Reaction eingetreten. Die Substanz wurde nun im Luftbade allmählich auf 140° erhitzt; aus heissem Wasser umkrystallisirt lieferte jetzt das Product ca. 1 g Krystalle.

Wie die spätere Analyse ergab, lag jedoch nicht der dem *p*-Toluidopropylharnstoff entsprechende Thiokörper vor, sondern das um NH_3 ärmere Product, welches dem Trimethylen-*p*-tolylharnstoff entspricht. Mehrere bei 110 – 140° angestellte Versuche, den *p*-Toluidopropylthioharnstoff zu gewinnen, misslangen.

Der Trimethylen-*p*-tolylthioharnstoff,



stellt weisse rhombische Prismen dar, die in Chloroform, Essigester, Aether und Benzol löslich, in Ligroin dagegen fast unlöslich sind. Schmp. 188° .

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S$.

Procente: C 64.08, H 6.80, N 13.59, S 15.53.

Gef. » » 64.29, » 7.20, » 13.87, » 16.03.

Trimethylen-*p*-tolylldiamin und Schwefelkohlenstoff. In einem mit Eis gekühlten Becherglase wurden 4 g Trimethylen-*p*-tolylldiamin mit 2 g Schwefelkohlenstoff vermischt. Unter Kochen trat die Reaction ein, während die Mischung erst zähflüssig, nach kurzer Zeit fest wurde. Das Reactionsproduct liess sich aus warmem Alkohol umkrystallisiren und bestand aus dem dithiocarbaminsauren Salz, $CS(\text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)\text{SH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Das Salz bildet weisse, sternchenförmig gruppirte Nadeln von eigenthümlichem Geruche, die in Alkohol und Chloroform leicht löslich, in

Aether und Benzol schwer löslich sind. Die Ausbeute betrug über 4 g. Schmp. 125°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{33}N_4S_2$.

Procente: C 62.38, H 7.92, N 13.86, S 15.84.

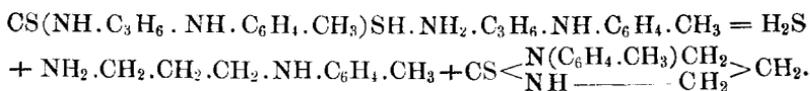
Gef. » » 62.43, » 7.88, » 13.86, » 16.48.

Auf seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich das Präparat; desgleichen, wenn man es mit Wasser kocht.

Um die hierbei auftretenden Zersetzungsproducte näher zu bestimmen, wurden 2 g des Salzes mit ca. 50 ccm Wasser ca. eine Stunde lang in einem Kolben mit Abflusskühler gekocht, indem man das verdampfende Wasser zeitweilig erneuerte. Die Substanz schmolz unter Wasser und begann alsbald sich unter Gasentwicklung zu zersetzen.

Das Destillat enthielt reichlich Schwefelwasserstoff und Trimethylen-*p*-tolyldiamin. Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde noch heiss filtrirt und liess beim Erkalten schöne, grosse, weisse, bei 188° schmelzende Prismen des oben beschriebenen Trimethylen-*p*-tolythiarnstoffs ausfallen.

Die Spaltung lässt sich also wie folgt formuliren:



Die Ausbeute ist jedoch auf diesem Wege wesentlich schlechter, da aus 2 g des dithiocarbaminsauren Trimethylen-*p*-tolyldiamins nur 0.3 g des Thiarnstoffs erhalten wurden.

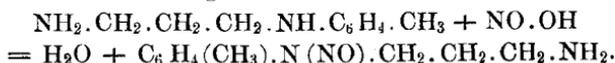
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S$.

Procente: N 13.59.

Gef. » » 13.63.

Trimethylen-*p*-tolyldiamin und salpetrige Säure. 1 Molekül Trimethylen-*p*-tolyldiamin wurde mit Salzsäure neutralisirt und allmählich mit einer Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit versetzt, wobei man die Temperatur bei ca. 10° erhielt. Die Mischung trübte sich nur wenig, eine Gasentbindung war kaum zu bemerken, und erst beim Schütteln des Kölbchens entstand eine geringe flockige Trübung. Von Letzterer wurde sogleich abfiltrirt, und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei es zu einem röthlichen Krystallbrei erstarrte.

Wie die Analyse ergab, hatte die salpetrige Säure die primäre Amidogruppe des Amins intact gelassen und auf die secundäre Gruppe des Diamins unter Bildung eines Nitrosamins eingewirkt:



Der Krystallbrei von salzsaurem Amidopropyl-*p*-tolylnitrosamin, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_7\text{H}_7, \text{HCl})$, wurde abgesogen, auf Thon getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug ca. 70 pCt. des angewendeten Trimethylen-*p*-tolyldiamins.

Der Körper stellt röthlich-weiße, einseitig zugespitzte Nadeln dar, die in Wasser leicht löslich sind, auf Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure aber wieder auskrystallisiren, ferner in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, auch in Ligroin löslich, in Essigester aber unlöslich sind. Schmp. 175° .

Mit Schwefelsäure und Carbonsäure erwärmt und darauf mit Kalilauge versetzt, zeigt der Körper die Liebermann'sche Nitroso-reaction.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{ClO}$.

Procente: C 52.29, H 6.97, N 18.30, Cl 15.47.

Gef. » » 52.20, » 6.86, » 18.27, » 15.37.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Amidopropyl-*p*-tolylnitrosamins mit Kalilauge, so scheidet sich das freie Nitrosamin in öligen Tröpfchen ab, die sich mit Aether extrahiren lassen und nach dem Verdunsten desselben als gelbes, aromatisch riechendes Oel von alkalischer Reaction zurückbleiben. Das Nitrosamin zieht mit solcher Begierde Kohlensäure an, dass es an der Luft sofort zu festem kohlenurem Nitrosamin erstarrt. Es lässt sich mit Wasserdämpfen destilliren; für sich allein erhitzt, zersetzt es sich jedoch unter Entwicklung eines höchst unangenehmen, isonitrilähnlichen Geruches.

E. Fischer¹⁾ hat gezeigt, dass man durch Reduction von Methylphenylnitrosamin in alkoholischer Lösung mittels Essigsäure und Zinkstaub zu Methylphenylhydrazin gelangen kann. Ein mit dem vorliegenden Nitrosamin unter gleichen Bedingungen angestellter Versuch ergab jedoch keinen Hydrazinkörper, vielmehr wurde die NO-Gruppe eliminirt und das Trimethylen-*p*-tolyl-diamin zurückgebildet.

Nach O. Fischer und Hepp²⁾ kann man bekanntlich das Phenylmethylnitrosamin durch Digestion mit alkoholischer Salzsäure in *p*-Nitrosomethylanilin umlagern. Ein Versuch, das Amidopropyl-*p*-tolylnitrosamin in die entsprechende Nitrosoverbindung überzuführen, scheiterte jedoch, da es aus alkoholischer Lösung durch alkoholische Salzsäure sofort als salzsaures Nitrosamin gefällt und nun nicht weiter verändert wird. Ich versuchte sodann die Reaction durch Erhitzen des Nitrosamins mit alkoholischer Salzsäure unter Druck herbeizuführen; hierbei wurde das Nitrosamin jedoch in Trimethylen-*p*-tolyl-diamin zurückverwandelt. Aehnlichen Misserfolg hat E. Francis³⁾

¹⁾ Ann. d. Chem. 129, 152.

²⁾ Diese Berichte 1^o, 2991.

³⁾ Chem. Centralbl. 1897, I, 1121—1122.

gehabt, als er Dinitroso-äthylen-*p*-toluidin, $C_2H_4[N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$ umzulagern versuchte; dagegen gelang ihm die Umlagerung der isomeren *m*- und *o*-Toluidinderivate, sodass sie also nur stattfinden kann, wenn die *p*-Stellung zum Amidstickstoff frei ist.

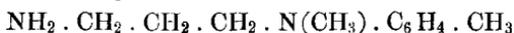
Das Platindoppelsalz des Amidopropyl-*p*-tolylnitrosamins fällt in kleinen gelben Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{32}N_6Cl_2O_2 \cdot PtCl_4$

Procente: Pt 24.50.

Gef. » » 24.54.

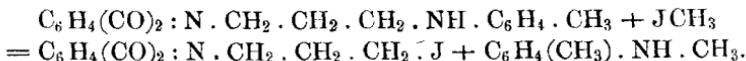
p-Toluidopropylphthalimid und Methyljodid. Den folgenden Versuch habe ich in der Absicht angestellt, ein methylirtes Trimethylen-*p*-tolylidiamin zu gewinnen. Zu dem Ende sollte die Methylgruppe in das *p*-Toluidopropylphthalimid eingeführt, darauf der Phthalsäurerest, wie beim Trimethylen-*p*-tolylidiamin beschrieben, abgespalten und ein Körper der Zusammensetzung



erhalten werden.

Gleiche Mengen *p*-Toluidopropylphthalimid und Methyljodid wurden ca. 3 Stunden im Einschlussrohr auf 125° erhitzt, das dickflüssige Reactionsproduct im Wasserbade von überschüssigem Methyljodid befreit und mit starker Salzsäure versetzt. Hierdurch wurde ein Theil der Substanz in Lösung gebracht, während ein anderer Theil krystallinisch ausfiel. Die Krystalle wurden auf Glaswolle von der Säure abgesogen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab, dass dieselben aus γ -Jodpropylphthalimid, $C_8H_4O_2 : N \cdot C_3H_6J$, bestanden. Die Einwirkung des Methyljodids war also nicht in dem oben angedeuteten Sinne verlaufen, vielmehr hatte es sich mit *p*-Toluidopropylphthalimid zu γ -Jodpropylphthalimid und Methyl-*p*-toluidin umgesetzt:



Das Methyl-*p*-toluidin war neben unverändertem *p*-Toluidopropylphthalimid beim Behandeln des Reactionsproductes mit Salzsäure in Lösung gegangen. Die Basen wurden durch Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt; das Methyl-*p*-toluidin liess sich durch Abtreiben mit Wasserdämpfen vom *p*-Toluidopropylphthalimid trennen und als salzsaures Salz vom Schmp. 119° identificiren.

Das γ -Jodpropylphthalimid krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, dreiseitigen Tafeln vom Schmp. 88° ; es ist anfangs weiss, färbt sich aber nach einiger Zeit gelb.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}NJ_2O_2$.

Procente: C 41.91, H 3.17, N 4.44, J 40.32,

Gef. » » 41.95, » 3.45, » 4.34, » 40.14.

Dieselbe Jodverbindung kann bequemer auf dem weiter unten beschriebenen Wege bereitet werden.

II. γ -Brompropylphtalimid und Methyl-*p*-toluidin.

Der vorige Versuch zeigte, dass sich die Methylgruppe mit Hilfe von Jodmethyl in *p*-Toluidopropylphtalimid jedenfalls nicht glatt einführen lässt, letzteres vielmehr wenigstens theilweise in γ -Jodpropylphtalimid und Methyl-*p*-toluidin gespalten wird. Ich versuchte daher zu dem gewünschten Körper durch Umsetzung von γ -Brompropylphtalimid mit Methyl-*p*-toluidin zu gelangen. Das zu dem Versuche nöthige Monomethyl-*p*-toluidin wurde nach den Angaben von Bamberger und Wulz¹⁾ durch Methylierung von Formo-*p*-toluid und Verseifung des entstandenen Methylformo-*p*-toluids bereitet.

Ich erhitzte sodann 24 g Methyl-*p*-toluidin mit 27 g γ -Brompropylphtalimid ca. eine Stunde im Schwefelsäurebade auf 170°. Das zähe braune Reactionsproduct wurde mit wässrigem Ammoniak übergossen und mit Wasserdampf von überschüssigem Methyl-*p*-toluidin befreit. Die neue Verbindung blieb in festen gelben Stücken zurück, die man in heissem Alkohol löste und aus Essigester umkrystallisirte.

Der Körper ist, wie erwartet, Methyl-*p*-toluidopropylphtalimid, $C_6H_4(CO)_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Er krystallisirt in kleinen gelben Täfelchen vom Schmp. 125° und ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 9.09.

Gef. » » 9.11.

Das Methyl-*p*-toluidopropylphtalimid wurde auf die gleiche Weise, wie oben bei der Darstellung des Trimethylen-*p*-tolylamins beschrieben, mit Salzsäure behandelt. Nach Entfernung der ausgeschiedenen Phtalsäure schied sich auf Zusatz von concentrirter Kalilauge ein dunkles Oel ab; ob in ihm das erwartete Trimethylenmethyl-*p*-tolylamin vorlag, vermochte ich wegen Mangels an Material nicht zu entscheiden.

III. γ -Brompropylphtalimid und Jodnatrium.

Da Gabriel und Weiner²⁾ aus γ -Brompropylphtalimid durch Abspaltung des Phtalsäurerestes das γ -Brompropylamin erhalten hatten, so lag der Versuch nahe, aus dem oben erwähnten aus *p*-Toluidopropylphtalimid erhaltenen, bisher nicht bekannten γ -Jodpropylphtalimid das entsprechende jodirte Amin darzustellen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2080.

²⁾ Diese Berichte 21, 2673.

Die Ausbeute an γ -Jodpropylphtalimid auf dem oben angeführten Wege war jedoch verhältnissmässig so gering, dass eine Darstellung desselben auf anderem Wege wünschenswerth erschien.

In der That gelang es bald, folgende bequemere Methode ausfindig zu machen.

10 g γ -Brompropylphtalimid wurden mit einer Lösung von 20 g Jodnatrium in 75 ccm 90-procentigen Alkohols in einem mit Steigerrohr versehenen Kölbchen ca. 1 Stunde im Wasserbade zum Sieden erhitzt.

Dann dampfte man bis zur Abscheidung von Bromnatrium die Flüssigkeit ein, fügte Wasser bis zur Lösung des Salzes hinzu und schüttelte die Lösung im Scheidetrichter mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Letzteren blieben Krystalle zurück, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol sich durch den Schmelzpunkt von 88° und eine Halogenbestimmung als identisch mit dem aus p -Toluidopropylphtalimid gewonnenen γ -Jodpropylphtalimid (s. oben) erwiesen.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}NJO_2$.

Procente: J 40.32.

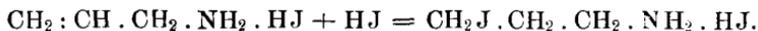
Gef. » » 40.87.

Spaltung des γ -Jodpropylphtalimids. 5 g γ -Jodpropylphtalimid erhitzt man mit 20 ccm durch molekulares Silber entfärbter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) ca. 3 Stunden in einem mit Glasstöpsel verschlossenen und mit seitlichem Steigerrohr versehenen Kölbchen zum Sieden. Die klare Lösung scheidet beim Erkalten Phtalsäure ab; man filtrirt, destillirt die Säure im Vacuum ab und nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf. Zur Entfernung des letzten Restes von Phtalsäure ist abermalige Filtration nothwendig, worauf das Wasser verdunstet und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Analyse ergab die Zahlen für das jodwasserstoffsäure γ -Jodpropylamin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J \cdot HJ$.

Das Salz krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln, die sehr leicht durch Jodabgabe braun werden; es löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether und schmilzt bei 166° .

A. W. Hofmann¹⁾ hat ein aus jodwasserstoffsäurem Allylamin durch Anlagerung von Jodwasserstoff gewonnenes jodwasserstoffsäures Jodpropylamin beschrieben und für dessen Bildung folgende Gleichung aufgestellt:



¹⁾ Sitzungsber. d. Kgl. pr. Akad. d. W. 1884, 1229.

Aus den Untersuchungen von Gabriel¹⁾ über Allylamin und Brompropylamin darf man aber schliessen, dass Hofmann das β -Jodpropylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, in Händen gehabt hat.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_9\text{NJ}_2$.

Procente: C 11.50, H 2.88, N 4.47, J 81.15.

Gef. » » 11.33, » 2.71, » 4.21, » 81.63.

Durch Zusatz von Natronlauge zu der wässrigen Lösung des Salzes erhält man das freie Amin als hellgelbes, schweres, leicht zersetzliches Oel von fischartigem Geruche.

Pikrat des γ -Jodpropylamins, $\text{C}_3\text{H}_8\text{JN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, fällt auf Zusatz von Natriumpikratlösung zur wässrigen Lösung des Jodhydrats in schön krystallisirten, kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. $134 - 135^\circ$ aus.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{JO}_7$.

Procente: J 30.68.

Gef. » » 31.12.

Das Pikrat der β -Verbindung, die Gabriel und von Hirsch²⁾ aus Isoallylamin erhalten haben, schmilzt bei 150° .

Das Platindoppelsalz des γ -Jodpropylamins, $2(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J} \cdot \text{HCl}) \cdot \text{PtCl}_4$, erhält man auf folgende Weise. Die concentrirte wässrige Lösung des jodwasserstoffsäuren γ -Jodpropylamins wird mit etwas mehr, als der berechneten Menge frisch gefällten Chlorsilbers geschüttelt, wodurch das Jodid in das Chlorid der jodirten Base übergeht. Man filtrirt vom Jodsilber ab und versetzt das Filtrat mit Platinchloridlösung, wodurch das Chloroplatinat sofort in schönen gelben Täfelchen ausfällt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$.

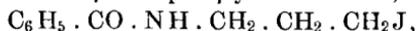
Procente: Pt 25.00.

Gef. » » 25.18.

Die Bildung der Benzoylverbindung des γ -Jodpropylamins vollzieht sich sehr leicht nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Schütteln einer verdünnten wässrigen Lösung von 3 g des jodwasserstoffsäuren Salzes mit 1.5 g Benzoylchlorid nach Zusatz von 0.8 g Natriumhydroxyd.

Das weisse Krystallpulver, das sich sofort abscheidet, wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure aus Benzol umkrystallisirt.

Das so gewonnene γ -Jodpropylbenzamid,



bildet grosse farblose Säulen oder seidenglänzende Nadelchen, die Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester, auch] in heissem Ligroin löslich sind. Schmp. 68° .

¹⁾ Diese Berichte **21**, 2675.

²⁾ Diese Berichte **29**, 2750.

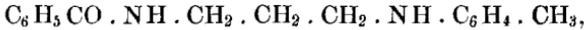
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NJO$.

Procente: C 41.52, H 4.15, N 4.85, J 43.94.

Gef. » » 41.20, » 4.18, » 4.85, » 44.25.

γ -Jodpropylbenzamid und *p*-Toluidin. 3 g γ -Jodpropylbenzamid werden mit 2 g *p*-Toluidin ca. 1 Stunde im Schwefelsäurebade auf 170° erhitzt. Die Substanzen schmelzen bereits bei mässiger Wärme zusammen, bei Wasserbadtemperatur durchsetzt sich die Flüssigkeit mit Krystallen von bromwasserstoffsäurem *p*-Toluidin, um bei höherer Temperatur wieder zähflüssig zu werden. Das erkaltete Reactionsproduct reinigt man von überschüssigem Toluidin mittels Wasserdämpfen. Die neue Verbindung, welche in öligen Tropfen zurückbleibt, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Benzoyltrimethylen-*p*-tolyldiamin,



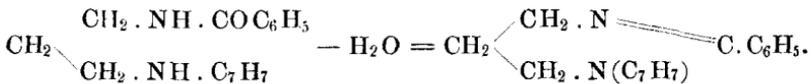
krystallisirt aus Alkohol bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in zu grösseren Drusen vereinigten lichtbraunen Prismen, löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin, sowie als Base in verdünnten Säuren, aus denen es durch Kalilauge krystallinisch abgeschieden wird. Mit Salzsäure und Platinchlorid bildet der Körper ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$.

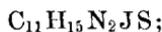
Procente: C 76.12, H 7.46, N 10.45.

Gef. » » 76.23, » 7.23, » 10.71.

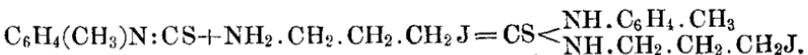
Es sei bemerkt, dass ich ohne Erfolg versuchte, durch Erhitzen des Benzoyltrimethylen-*p*-tolyldiamins mit Phosphorsäureanhydrid eine Abspaltung von 1 Molekül Wasser und Ringschliessung der restirenden Gruppen nach folgender Gleichung herbeizuführen:



γ -Jodpropylamin und *p*-Tolylsenföf. Aus 3 g des jodwasserstoffsäuren γ -Jodpropylamins wird die Base unter Kühlung durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, das Amin in Aether aufgenommen und sofort mit einer ätherischen Lösung von 1.5 g *p*-Tolylsenföf veretzt. Es scheidet sich sogleich ein weisses krystallinisches Pulver ab, das sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Die Analyse dieses Körpers ergab die empirische Zusammensetzung

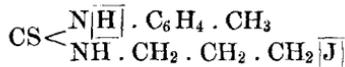


es könnte hiernach der γ -Jodpropyl-*p*-tolythioharnstoff vorliegen, der nach folgender Gleichung entstanden wäre:

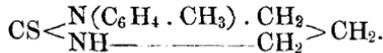


Die weitere Untersuchung ergab jedoch, dass es sich um das jodwasserstoffsäure Salz einer neuen Base, $C_{11}H_{14}N_2S \cdot HJ$, handelt, die aus obigem hypothetischen Thioharnstoff durch Austritt eines Moleküls Jodwasserstoff entstanden ist. Versetzt man nämlich die wässrige oder besser die concentrirte alkoholische Lösung dieser Substanz mit Kalilauge, so scheidet sich sogleich ein schön krystallisirter Körper vom Schmp. 135° ab, für welchen die Analyse die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}N_2S$ ergab, und welcher mit Jodwasserstoffsäure obiges Salz zurückbildete.

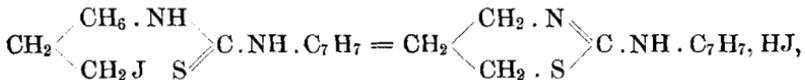
Denkt man sich aus dem hypothetischen Thioharnstoff



das Molekül Jodwasserstoff an der bezeichneten Stelle abgespalten, so wird sich unter Ringschliessung ein Körper folgender Zusammensetzung bilden:



Dieser Körper, der Trimethylen-*p*-tolylthioharnstoff, ist bereits gelegentlich der Einwirkung von Sulfoeyankalium auf Trimethylen-*p*-tolyl-diamin gewonnen und weiter oben beschrieben worden. Der neue Körper ist nun aber mit obigem ringförmigen Thioharnstoff nicht identisch — er schmilzt um ca. 50° niedriger, als jener —, sondern mit ihm isomer. Im Hinblick auf die von Gabriel und seinen Schülern gemachten Beobachtungen über halogenisirte Alkylthioharnstoffe wird sich der als Zwischenproduct anzunehmende γ -Jodpropyl-*p*-tolylthioharnstoff vielmehr wie folgt umgesetzt haben:



demnach ist die neue Verbindung als Trimethylen-*p*-tolyl- ψ -thioharnstoff zu bezeichnen.

Er löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten des Lösungsmittels in irisirenden viereckigen Täfelchen aus.

Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch; der Körper löst sich ferner in Aether, Alkohol, sehr leicht in Chloroform, auch in Essigester, Eisessig und Ligroin, ist dagegen in Benzol fast unlöslich. Schmp. 135° .

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S$.

Procente: C 64.08, H 6.80, N 13.59, S 15.53.

Gef. » » 64.02, » 6.44, » 13.54, » 15.41.

Das Jodhydrat, $C_{11}H_{14}N_2S \cdot HJ$, des Trimethylen-*p*-tolyl- ψ -thioharnstoffs krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Täfelchen vom Schmp. 200° .

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}N_2JS$.

Procente: N 8.38, J 38.03.

Gef. » » 8.56, » 38.12.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{14}N_2S)_2H_2PtCl_6$, scheidet sich in kleinen, röthlich-gelben Nadeln vom Schmp. 208° ab.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{30}N_4S_2Cl_6Pt$.

Procente: Pt 23.73.

Gef. » » 23.74.

Das Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt auf Zusatz von Natriumpikratlösung zu der mit Salzsäure neutralisirten Lösung der Base in gelben Kryställchen vom Schmp. 170° aus.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}N_5SO_7$.

Procente: N 16.09.

Gef. » » 16.34.

448. K. Weber und B. Tollens: Ueber Formaldehydderivate der mehrwerthigen Alkohole und Säuren der Zuckergruppe ¹⁾.

(Eingegangen am 25. Oktober.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten über den Formaldehyd hat der Eine von uns seit einer Reihe von Jahren in Gemeinschaft mit M. Schulz ²⁾ und W. Henneberg ³⁾ die Einwirkung des Formaldehydes auf mehrwerthige, also mehrere Hydroxyle enthaltende Stoffe der Fettgruppe untersucht, wobei stets der Sauerstoff des Formaldehydes mit 2 Hydroxylwasserstoffatomen der reagirenden Substanzen als Wasser ausgetreten ist, und sich Aether des zweiwerthigen Methylens ⁴⁾ gebildet haben, und zwar ist bei den damals untersuchten mehrwerthigen Alkoholen soviel Methylene eingetreten, dass bei den Alkoholen mit gerader Zahl der Werthigkeit alle Hydroxylwasserstoffe durch Methylene ersetzt worden sind, bei den Alkoholen mit ungerader Hydroxylzahl alle bis auf einen. So haben Mannit und Sorbit die Trimethylen-derivate, Adonit (fünfwerthig) und Erythrit (vierwerthig) die Dimethylen-derivate und Glycerin das Monomethylen-derivat geliefert.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von Dr. K. Weber, Göttingen 1897.

²⁾ M. Schulz und B. Tollens, diese Berichte **27**, 1892. Ann. d. Chem. **289**, 20.

³⁾ W. Henneberg und B. Tollens, Ann. d. Chemie **292**, 31.

⁴⁾ Wir haben die Methylene-Aether des Mannits u. s. w. früher Formale oder Formacetale genannt.