

122. W. Esch und W. Marckwald: Zur Kenntniss des Trimethylen-äthylendiamins und des Methylpiperazins.

[Aus dem II. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. März.)

Das Trimethylen-äthylendiamin, $\text{NH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{NH}$, haben wir kürzlich¹⁾ beschrieben. Den früheren Angaben sei die Beschreibung einiger Derivate dieser Base hinzugefügt, um dieselbe noch näher zu charakterisiren. Der

Harnstoff, $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO})_2 \text{N}_2 \text{C}_3 \text{H}_{10}$,

krystallisirt beim Abdampfen der mit Kaliumcyanat versetzten, wässrigen Lösung des Chlorids der Base in Tafeln aus, welche sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Er schmilzt bei 251°.

0.1538 g Sbst.: 40.9 ccm N (20°, 747 mm).

$\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_2 \text{N}_4$. Ber. N 30.1. Gef. N 30.6.

Diphenyl-trimethylen-äthylen-dithioharnstoff,

$(\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS})_2 \text{N}_2 \text{C}_3 \text{H}_{10}$.

Diese Verbindung scheidet sich aus der heissen, alkoholischen Lösung eines Gemisches der Base mit Phenylsenföl (1 Mol. auf 2 Mol.) beim Erkalten in glänzenden, farblosen, bei 216–217° unter Bräunung schmelzenden Krystallen aus. Diese sind schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0.2162 g Sbst.: 28.3 ccm N (19°, 749 mm).

$\text{C}_{19} \text{H}_{22} \text{S}_2 \text{N}_4$. Ber. N 15.2. Gef. N 15.4.

Thiocarbamat, $\text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CS} \text{---} \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{NH}_2$.

Wenn man in die alkoholische Lösung der Base Schwefelkohlenstoff eintröpfelt, so scheiden sich sofort unter starker Erhitzung weisse Krystalle ab, welche unter Zersetzung bei 233° schmelzen.

0.1948 g Sbst.: 27.1 ccm N (18°, 753 mm).

$\text{C}_5 \text{H}_{12} \text{S}_2 \text{N}_2$. Ber. N 15.9. Gef. N 16.2.

Dibenzolazotrimethylen-äthylendiamin,

$(\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N})_2 \text{N}_2 \text{C}_3 \text{H}_{10}$.

0.93 g Anilin wurden in 40 ccm $\frac{1}{2}$ n-Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung die zur Diazotirung erforderliche Menge von Kaliumnitrit eingetragen. Zu dieser Lösung wurde eine Auflösung von

¹⁾ Diese Berichte 32, 2040.

0.87 g salzsauren Trimethylenäthylendiamins in 40 ccm *n*-Natronlauge gefügt. Dabei schied sich die Diazoamidverbindung ölig ab und erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Sie lässt sich aus heissem Alkohol oder Ligroin in gelben, bei 118° schmelzenden Krystallen erhalten.

0.1587 g Sbst.: 38.0 ccm N (21.5°, 741 mm).

$C_{17}H_{20}N_6$. Ber. N 27.3. Gef. N 27.2.

Das Methylpiperazin, $NH \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdots \cdots CH_2 \end{array} \right\rangle NH$, ist bisher nur auf einem schwer zugänglichen Wege von Stoehr¹⁾ durch Reduction des Methylenpyrazins erhalten und kurz beschrieben worden. Die Base aus Aethylendiamin und Propylenbromid zu gewinnen, hat Ladenburg²⁾ kürzlich erfolglos versucht. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man das Methylpiperazin aus Aethylenbromid und Di-*p*-toluolsulfo-propyldiamid leicht darstellen kann.

Di-*p*-toluolsulfo-propyldiamid,

$CH_3 \cdot CH \cdot (NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$,

erhält man, wenn man nach der Hinsberg'schen Methode Propyldiamin in alkalischer Lösung mit *p*-Toluolsulfochlorid schüttelt und die entstandene Lösung ansäuert. Dabei fällt das Sulfamid zunächst harzig aus, wird aber beim Anreiben mit Aether krystallinisch. Die Verbindung ist in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer, in Wasser und Ligroin nicht löslich. Aus wenig heissem Alkohol oder Benzol wird sie in weissen, bei 103–104° schmelzenden Krystallen erhalten.

0.1682 g Sbst.: 11.0 ccm N (20.5°, 745 mm).

$C_{17}H_{22}N_2S_4O_4$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.5.

Di-*p*-toluolsulfomethylpiperazid,

$C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle N \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$.

Wenn man diese Verbindung nach der Hinsberg'schen Methode so darzustellen sucht, dass man das Di-*p*-toluolsulfo-propyldiamid mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge und Aethylenbromid zur Reaction bringt, so sind die Ausbeuten sehr unbefriedigend, gleichgültig, ob man in offenen Gefässen unter Rückfluss kocht, oder in geschlossenen auf 100° oder höher erhitzt. Die Alkalisalze dieses Sulfamides sind nämlich selbst in alkoholischer Lösung theilweise hydrolytisch gespalten, sodass ein beträchtlicher Theil des Aethylenbromids in Vinylbromid umgewandelt wird. Dagegen erzielt man die gewünschte Umsetzung ziemlich glatt, wenn man das trockne Natrium-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 473.

²⁾ Diese Berichte 32, 1825 Fussnote.

salz des Sulfamides mit Aethylenbromid erhitzt. Es genügt für diesen Zweck, ein rohes Salz zu verwenden, welches man erhält, wenn man die Lösung des Di-*p*-toluolsulfo-propylendiamids in verdünnter Natronlauge löst und dann concentrirte Lauge zufügt. Dabei scheidet sich das Natriumsalz krystallinisch ab und lässt sich nach dem Absaugen auf Thon im Exsiccator ausreichend trocken erhalten. Reiner erhält man das Natriumsalz des Di-*p*-toluolsulfo-propylendiamids, wenn man in eine Auflösung von Natriumalkoholat das Sulfamid in berechneter Menge einträgt. Die anfänglich klare Lösung erstarrt bald zu einem Krystallbrei, welcher, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen, nahezu reines Natriumsalz darstellt. Dasselbe zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an und gab daher bei der Analyse einen zu geringen Natriumgehalt.

0.2333 g Sbst.: 0.0687 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$. Ber. Na 10.8. Gef. Na 9.9.

Zur Umsetzung mit Aethylenbromid wurde das Natriumsalz mit einem geringen Ueberschuss des Bromides im Oelbad 5 Stunden auf 130–140° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und hinterblieb dann als weisse, krystallinische Masse, die in Aceton leicht, in Alkohol auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist und zur völligen Reindarstellung aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden kann. Das Di-*p*-toluolsulfomethylpiperazid schmilzt bei 174°.

0.2156 g Sbst.: 18.7 ccm N (21.3°, 736 mm). — 0.1858 g Sbst.: 0.2111 g BaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. N 6.9, S 15.7.

Gef. » 7.2, » 15.4.

Methylpiperazin.

Diese Base wird durch Spaltung des Sulfamids nach Hinsberg mit Salzsäure bei 160° oder nach Marckwald und von Droste-Hülshoff mit Schwefelsäurechlorhydrin in üblicher Weise gewonnen. Aus den Salzen mit starker Kalilauge abgeschieden, ist sie zunächst durch aufgelöstes Wasser flüssig. Durch Erhitzen mit festem Kali auf 100° wird sie völlig entwässert und erstarrt dann. Wir fanden den Siedepunkt bei 151° (758.1 mm). Stoehr giebt 155–155.5° an. Den Schmelzpunkt, den Stoehr nicht beobachtet hat, fanden wir bei 62°. Der von Stoehr gegebenen Beschreibung der Salze fügen wir diejenige des Gold doppelsalzes hinzu, welches in Wasser und Alkohol ziemlich löslich ist und gelbe, bei 220° unter Zersetzung schmelzende Kryställchen bildet.

0.1125 g Sbst.: 0.0564 g Au.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HAuCl}_4$. Ber. Au 50.5. Gef. Au 50.1.

Das Thiocarbamat fällt auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur alkoholischen Lösung der Base in schwer löslichen, weissen Krystallen aus, die bei 193—194⁰ unter Zersetzung schmelzen.

0.1766 g Sbst.: 23.5 ccm N (16.5⁰, 757 mm).

C₈H₁₂S₂N₂. Ber. N 15.9. Gef. N 15.7.

123. W. Marckwald: Ueber das Dimethylenimin.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. März.)

Am Schlusse ihrer kürzlich erschienenen Abhandlung: »Ueber das Vinylamin der Camphergruppe«, sprechen P. Duden und A. E. Macintyre ¹⁾ ihre Meinung dahin aus, dass die aus Bromäthylamin durch Abspaltung von Bromwasserstoff von Gabriel erhaltene Base »Vinylamin« und nicht »Dimethylenimin« sei, wie C. C. Howard und ich ²⁾ nachgewiesen zu haben glauben.

Unsere Beweisführung stützt sich auf die Unlöslichkeit des Benzol- und *p*-Toluolsulfon-Derivates der Base in Alkalien. Später fand ich ³⁾ bei der Nachprüfung von Beobachtungen Ssolonina's, dass die Hinsberg'sche Diagnose in gewissen Fällen mit Vorsicht anzuwenden ist, weil die Natriumsalze mancher Sulfamide in starker Lauge schwer löslich sind, durch Wasser aber hydrolytische Spaltung erleiden. Es schien mir überflüssig, zu betonen, dass ich diese Erfahrungen bei der Prüfung des *p*-Toluolsulfodimethylenimids berücksichtigt habe. Selbstverständlich habe ich mich davon überzeugt, dass dieses Amid unter keinen Bedingungen ein Natriumsalz bildet.

Inzwischen hat nun auch P. Duden seine frühere Beobachtung bezüglich der Alkaliunlöslichkeit des Benzolsulfocamphenamids kontrollirt, wobei sich herausstellte, dass diese Verbindung ebenfalls ein Alkalisalz zu bilden vermag, welches in starker Lauge unlöslich ist. Dadurch und durch andere Reactionen wurde das Camphenamin als ein ungesättigtes, primäres Amin der Campherreihe sicher erkannt.

Duden und Macintyre glauben nun schliessen zu dürfen, dass, wenn aus dem Chlorcamphanamin durch Einwirkung von Alkali ein

¹⁾ Diese Berichte 83, 483.

²⁾ Diese Berichte 82, 2031.

³⁾ Diese Berichte 82, 3512.