

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).

$C_8H_{12}S_2N_2$. 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.

ungesättigtes, primäres Amin entsteht, die Reaction beim Bromäthylamin analog verlaufe und also Vinylamin entstehe. Derartig weitgehende Analogieschlüsse führen nicht selten zu Irrthümern. So auch in diesem Falle.

Was zunächst die Anwendbarkeit der Hinsberg'schen Diagnose anbelangt, so deutet P. Duden ganz zutreffend an, dass die weitgehende hydrolytische Spaltung der Alkalisalze gewisser Sulfamide, welche die zuverlässige Beobachtung erschwert, mit wachsendem Kohlenstoffgehalt der primären Basen zuzunehmen scheint. Wenn nun selbst bei dem Benzolsulfamid des Camphenamins die Bildung des Natriumsalzes nicht ausbleibt, so wird man dieselbe beim Benzolsulfovinylamid ganz sicherlich erwarten dürfen. Umgekehrt wird man also berechtigt sein, aus der Unfähigkeit zur Salzbildung auf eine andere Constitution zu schliessen.

Ueberhaupt vermögen die neueren Beobachtungen den Werth der Hinsberg'schen Diagnose nicht wesentlich zu beeinflussen, um so weniger, als man die Complicationen jetzt kennt. Auch Hr. Willstätter, der kürzlich¹⁾ bei den Sulfamiden zweier primärer Basen der Terpenreihe die Bildung von Natriumsalzen nicht erzielen konnte, hat, wie er mir privatim mitzutheilen die Güte hatte, neuerdings Beobachtungen gemacht, nach welchen bei gänzlichem Ausschluss von Wasser und Anwendung von Natriumalkoholat auch diese Sulfamide zur Salzbildung befähigt erscheinen. Jedenfalls ist die Hinsberg'sche Methode in ihrer Zuverlässigkeit der von Duden ihr gegenüber gerühmten Methylierungsmethode, ganz abgesehen von der bequemeren Ausführbarkeit, mindestens gleichwerthig.

Dass letztere Methode im Falle des Dimethylenimins nicht zum Ziele führt, zeigt der von Gabriel und Stelzner²⁾ mitgetheilte Versuch. Es sei ferner daran erinnert, dass die Jodmethylate selbst sehr beständiger, ringförmiger Basen, wie z. B. in der Pyrrolidin- und Piperidin-Reihe, leicht Aufspaltung erleiden. Das Studium von am Stickstoff alkylierten Derivaten des Aethylenimins hat übrigens Hr. Frobenius im hiesigen Laboratorium bereits in Angriff genommen.

Dass das Dimethylenimin keine Doppelbildung enthalten kann, ergibt sich aus dem Verhalten der Base gegen Kaliumpermanganat³⁾. Die Base reducirt bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Diese Berichte 33, 557.

²⁾ Diese Berichte 28, 2931.

³⁾ Die Anregung zu diesem Versuche hat Hr. A. von Baeyer gelegentlich einer Discussion auf der Naturforscherversammlung zu München gegeben.

weder in alkalischer, noch neutraler, noch saurer Lösung Permanganat. Sie unterscheidet sich also auch hierin gänzlich von der ungesättigten Base, welche Duden und Macintyre beschreiben.

Somit ist das »Vinylamin« noch unbekannt, und die so bezeichnete Base Gabriel's als Dimethylenimin (Aethylenimin) anzusprechen.

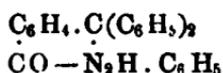
124. J. Wedel: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Lactone.

(Eingegangen am 12. März.)

W. Wislicenus¹⁾ hat festgestellt, dass bei längerem Erwärmen von Phtalid mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade ein Additionsproduct entsteht, dem höchst wahrscheinlich die Formel



zukommt. Manche Lactone, z. B. das Saccharin²⁾, vermögen die Elemente des Phenylhydrazins sogar schon beim Erwärmen mit einer verdünnten essigsauren Lösung des Letzteren zu addiren. Andere Lactone liefern mit Phenylhydrazin (bei höherer Temperatur) nicht Additions-, sondern Condensations-Producte³⁾. Das Diphenylphtalid z. B. giebt einen Körper, dem R. Meyer und Saul die Formel



zuschreiben.

Beim Benzalphtalid⁴⁾ scheint die Einwirkung des Phenylhydrazins in complicirterer Art vor sich zu gehen.

In Anbetracht dieses so mannigfachen Verlaufes der Reaction zwischen Phenylhydrazin und Lactonen schien es angezeigt, auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone zu untersuchen. Ich habe mich dieser Aufgabe auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. A. Bistrzycki gern unterzogen.

¹⁾ Diese Berichte 20, 401; vergl. V. Meyer und Münchmeyer, ebenda 19, 1707 und 2132.

²⁾ E. Fischer und Passmore, diese Berichte 22, 2733.

³⁾ v. Hemmelmayr, Monatsh. für Chem. 13, 669; 14, 398. R. Meyer und Saul, diese Berichte 26, 1271. Gattermann und Ganzert, ebenda 32, 1133.

⁴⁾ J. Ephraim, diese Berichte 26, 1376.