

526. W. Marckwald und O. Frobenius:
Ueber Verbindungen aus der Aethyleniminreihe.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 24. Juni 1901 von Hrn. W. Marckwald.]

C. C. Howard und W. Marckwald¹⁾ haben gezeigt, dass die von Gabriel durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromäthylamin gewonnene und als Vinylamin bezeichnete Base durch die Unlöslichkeit ihres Benzolsulfonderivates in Alkalien als sekundäre Base charakterisirt und demgemäss als Aethylenimin anzusprechen ist. Bedenken, welche von Duden und Macintyre²⁾ gegen diese Beweisführung erhoben wurden, sind von Marckwald³⁾ widerlegt und die frühere Beweisführung dadurch ergänzt worden, dass das Verhalten der Base gegen Permanganat geprüft wurde. Sie zeigte gegenüber diesem Reagens in der Kälte kein Reduktionsvermögen, enthält also keine Aethylenbindung.

Obwohl sonach zwei gewichtige Gründe für die Auffassung der Base als Aethylenimin sprachen, glaubten doch Duden und Macintyre⁴⁾ neuerdings diese Constitutionsformel bezweifeln zu sollen. Hierbei stützten sie sich auf die Ergebnisse, zu welchen P. Ehrlich⁵⁾ bei der physiologischen Untersuchung der Base gelangt war. Ihre physiologische Wirkung ist sehr charakteristisch und gänzlich verschieden von derjenigen des Trimethylenimins, welches verhältnissmässig indifferent ist.

Wenn uns auch dieser Einwand gegenüber den erwähnten chemischen Eigenschaften der Verbindung nicht sehr erheblich erschien, so glaubten wir doch bei der Wichtigkeit, die die Constitutionsfrage einer so einfachen und grundlegenden Verbindung besitzt, die Aethyleniminformel noch eingehender begründen und durch neues, experimentelles Material stützen zu sollen.

Die beiden, für die Base in Betracht kommenden Formeln



sind in zweierlei Weise charakteristisch unterschieden. Vinylamin ist eine primäre Base und enthält eine Aethylenbindung, Aethylenimin ist sekundär und enthält nur einfache Bindungen. Nun ist keine chemische Reaction der Base bekannt, welche sie als primäre Base kennzeichnen würde, wohl aber eine solche, welche sie als sekundäre

¹⁾ Diese Berichte 32, 2036 [1899].

²⁾ Diese Berichte 33, 481 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 765 [1900].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 313, 59 [1900].

⁵⁾ Ebenda S. 72.

Base sicher charakterisirt, nämlich die schon genügend erörterte Unlöslichkeit der aromatischen Sulfonsäurederivate in Alkalien. Versuche, diese Frage vermittels anderer Reactionen zu prüfen, sind bisher an der geringen Stabilität der Base gescheitert.

Andererseits schienen viele Beobachtungen, welche Gabriel¹⁾ zum Theil in Gemeinschaft mit Stelzner bei dem Studium der Base gemacht hatte, für die Vinylformel zu sprechen. Die Verbindung zeigt ausgesprochen ungesättigten Charakter durch die ausserordentliche Neigung, in Derivate des Aethylamins überzugehen. So addirt sie z. B. Bromwasserstoff schon in der Kälte unter Bildung von Bromäthylamin, schweflige Säure unter Bildung von Taurin. Erst die Beobachtung von C. C. Howard und Marckwald²⁾, dass das Trimethylenimin in ähnlicher Weise, wenn auch weniger energisch, Halogenwasserstoffe unter Sprengung des Ringes addirt, bot Veranlassung, die Vinylaminformel in Zweifel zu ziehen. Denn der scheinbar ungesättigte Charakter des Aethylenimins fände durch die in dem Dreiring anzunehmende Spannung eine ausreichende Erklärung.

Es hat sich nun mit voller Schärfe beweisen lassen, dass die Gabriel'sche Base keine Aethylenbindung enthält, und dass alle Eigenschaften, selbst die Additionsfähigkeit, mit der Aethyleniminformel besser als mit der Vinylaminformel vereinbar sind. Das zeigt sich zunächst, wenn man die Base mit einer Verbindung vergleicht, welche ihrer Constitution nach dem Vinylamin sehr nahe steht, nämlich mit dem Neurin, $(\text{CH}_3)_3\text{N} < \begin{matrix} \text{CH}:\text{CH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$. Das Neurin theilt, wie wir fanden,

mit allen Verbindungen, welche Aethylenbindungen enthalten, die Eigenschaft, Permanganat in der Kälte momentan sowohl in alkalischer, wie in saurer Lösung zu reduciren; Aethylenimin ist hingegen, wie schon früher gezeigt wurde, in der Kälte permanganatbeständig. Neurinsalze entfärben Bromwasser ebenso leicht wie Permanganatlösung unter Bildung von Salzen des Dibromäthyl-trimethylammoniums, Aethyleniminsalze addiren kein Brom. Umgekehrt nun aber bildet Aethylenimin mit Bromwasserstoffsäure in der Kälte Bromäthylamin, Neurin nimmt Bromwasserstoff erst bei sechsständigem Erhitzen auf 160° auf³⁾. Also zeigt das Aethylenimin den specifischen Reagentien auf Aethylenbindungen gegenüber negatives Verhalten und giebt Additionsreactionen gerade da, wo die Vinylbase sie nicht zeigt.

In Bezug auf diese letzteren Reactionen zeigt sich nun aber eine weitgehende Analogie zwischen dem Aethylenimin und dem ihm constitutionell so nahe stehenden Aethylenoxyd. Diese Verbindung bildet

¹⁾ Diese Berichte 21, 1049, 2665 [1888]; 28, 2929 [1895].

²⁾ Diese Berichte 32, 2031 [1899].

³⁾ Bode, Ann. d. Chem. 267, 316 [1892].

sich aus dem Chloräthylalkohol durch Abspaltung von Salzsäure unter der Einwirkung des Alkalis ganz analog wie das Aethylenimin aus dem Chloräthylamin, und vielleicht noch mehr als die Base ist das Aethylenoxyd geneigt, sich unter Aufnahme von Chlorwasserstoff und Sprengung des Dreiringes in die Verbindung mit offener Kette zurückzuwandeln. Wie Aethylenimin ferner mit schwefliger Säure Taurin bildet, so Aethylenoxyd mit Natriumbisulfit das isäthionsaure Natrium.

Endlich lieferte auch die Feststellung des Brechungsexponenten der Base einen Beweis für die Aethyleniminformel. Der Brechungsexponent beträgt 0.2996 bei 19°. Daraus ergibt sich, nach der Lorenz-Lorentz'schen Formel berechnet, die Molekularrefraction $M_D = 12.88$. Berechnet man dieselbe unter Benutzung der Werthe, welche von Conrady¹⁾ und Brühl²⁾ für die Atomrefractionen aufgestellt wurden, so ergibt sich für Aethylenimin $M_D = 12.91$, für Vinylamin $M_D = 14.44$. Das Ergebniss ist eindeutig.

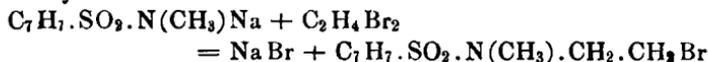
Wenn somit auch die Aethyleniminformel genügend sichergestellt schien, so liessen sich doch noch weitere Bestätigungen dieser Formel durch die Darstellung und Untersuchung von Verbindungen erbringen, welche zu der Gabriel'schen Base in naher Beziehung stehen. Nach Methoden, welche im Folgenden ausführlich beschrieben werden sollen, gelang es, das Chloräthylmethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, und das *N*-Chloräthylpiperidin, $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, darzustellen. Erstere

Base liess sich in das *N*-Methyläthylenimin, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$, Letzteres

in das Aethylenpiperidiniumchlorid, $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \\ \text{Cl} \end{array}$, um-

wandeln und die Constitution dieser Derivate ebenso sicher, wie die des Aethylenimins selbst, erweisen.

Wir beabsichtigten, zur Darstellung des Methyläthylenimins zunächst vom Bromäthylmethylamin auszugehen und liessen, um zu dieser Base zu gelangen, Aethylenbromid auf das Natriumsalz des *p*-Toluolsulfomethylamids einwirken. Die Reaction sollte sich nach der Gleichung:



vollziehen. Wenn man indessen in der üblichen Weise äquivalente Mengen von *p*-Toluolsulfomethylamid und alkoholischer Natronlauge mit Aethylenbromid erhitzt, so wird der grösste Theil des Letzteren in Vinylbromid verwandelt. Diese Erscheinung ist offenbar darauf zurückzuführen, dass das Natriumsalz des *p*-Toluolsulfomethylamids

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 210 [1889].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 497 [1895]; diese Berichte 28, 2393 [1895].

theilweise hydrolytisch gespalten¹⁾ ist, und dass das freie Alkali auf das Aethylenbromid wirkt. Um dies zu vermeiden, haben wir überschüssiges Aethylenbromid mit dem trocknen Salz zur Reaction gebracht. Dieses erhält man leicht und annähernd rein, wenn man *p*-Toluolsulfamid in verdünnter Natronlauge löst und die Lösung mit viel concentrirter Lauge versetzt. Das Natriumsalz fällt dann in verfilzten weissen Krystallen aus. Dieselben wurden abgesogen und mit Aceton gründlich gewaschen.

0.2681 g Sbst.: 0.0853 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}_2\text{NNa}$. Ber. Na 11.1. Gef. Na 10.3.

Dieses Salz wurde mit dem Aderthalbfachen der Theorie an Aethylenbromid im Oelbade auf 140° erhitzt, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigte. Dann wurde das überschüssige Aethylenbromid abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge versetzt, damit unverändertes *p*-Toluolsulfomethylamid ausgezogen wird, und der krystallinische Rückstand, das

p-Toluolsulfo-bromäthylmethylamid,

aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Es resultirten weisse, bei 76.5° schmelzende Krystalle, die in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Ausbeute ist sehr unbefriedigend. Sie verbesserte sich nicht, als zur Darstellung der bequemere Weg eingeschlagen wurde, das *p*-Toluolsulfomethylamid in absolutem Alkohol, in welchem zuvor die erforderliche Menge Natrium gelöst war, mit Aethylenbromid zu kochen.

Wird *p*-Toluolsulfo-bromäthylmethylamid mit starker Bromwasserstoffsäure sechs Stunden lang auf 160° erhitzt, so spaltet es sich in Toluol, Schwefelsäure und

Bromäthylmethylamin, $\text{CH}_3\text{.NH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Br}$.

Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, filtrirt und eingedunstet. Der zurückbleibende Syrup wird mit wenig Wasser in einen Scheidetrichter gebracht, concentrirte Natronlauge zugegeben und sofort mit Aether durchgeschüttelt. Die Base selbst aus der ätherischen Lösung rein zu gewinnen, wurde nicht versucht. Sie wurde vielmehr an Platinchlorid gebunden. Aus der wässrigen Lösung des Platindoppelsalzes scheidet sich dieses bei starkem Einengen in dunkelrothen Krystallen ab. Sie sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und schmelzen bei $202 - 203^\circ$.

0.1800 g Sbst.: 0.0511 Pt.

$(\text{C}_3\text{H}_8\text{NBr})_2\text{.H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 28.4. Gef. Pt 28.4.

Das Pikrat erhält man aus der concentrirten Lösung eines Salzes der Base auf Zusatz von gesättigter Natriumpikratlösung in

¹⁾ W. Marckwald, Diese Berichte 32, 3512 [1899].

orangefarbenen, in heissem Wasser leicht löslichen Krystallen vom Schmp. 114°.

0.1951 g Sbst.: 26.6 ccm N (26°, 761.5 mm).

$C_3H_8NBr \cdot C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 15.3. Gef. N 15.1.

Da sich das Bromäthylmethylamin auf dem angegebenen Wege nicht genügend leicht darstellen liess, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, der glatt zum Ziele führte. Wir liessen auf das Natriumsalz des *p*-Toluolsulfomethylamids Bromäthyl- β -naphtyläther¹⁾ in siedender alkoholischer Lösung einwirken. Nach 2 Stunden ist die Umsetzung zum

p-Toluolsulfo- β -naphtoxäthyl-methylamid,

$C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$,

erfolgt. Die siedende Lösung wird vom Bromnatrium abfiltrirt; beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Sulfamides in weissen Krystallen ab. Der Rest kann aus der Mutterlauge gewonnen werden. Die Verbindung ist in siedendem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt bei 109.5°.

0.1930 g Sbst.: 0.4786 g CO₂, 0.1046 g H₂O.

$C_{20}H_{21}NO_3S$. Ber. C 67.6, H 5.9.

Gef. » 67.6, » 6.0.

Diese Verbindung wird durch starke Bromwasserstoffsäure glatt in Toluol, Schwefelsäure, Naphtol und Bromäthylmethylamin gespalten. Ganz analog erfolgt bei der Einwirkung von Salzsäure die Bildung von

Chloräthylmethylamin, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$.

Man erhitzt 30 g *p*-Toluolsulfo- β -naphtoxäthyl-methylamid mit 60 ccm rauchender Salzsäure 7 Stunden auf 170°. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, die fast farblose, wässrige Lösung abfiltrirt, durch Zusatz der eben nöthigen Chlorbaryummenge von Schwefelsäure befreit und dann zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt das salzsaure Chloräthylmethylamin in schwach gefärbten, hygroskopischen Krystallen, die in kaltem Aceton schwer löslich sind und durch Umkrystallisiren aus heissem Aceton rein weiss erhalten werden. Schmp. 108—112°.

0.4259 g Sbst.: 0.9451 g AgCl.

$C_3H_9NCl_2$. Ber. Cl 54.6. Gef. Cl 54.9.

Das Chloroplatinat ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, löst sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren und schmilzt bei 219°.

0.4362 g Sbst.: 0.1895 g CO₂, 0.1188 g H₂O. — 0.2693 g Sbst.: 0.0876 g Pt.

$(C_3H_9NCl)_2H_2PtCl_6$. Ber. C 12.1, H 3.0, Pt 32.7.

Gef. » 11.9, » 3.0, » 32.6.

¹⁾ Vergl. Marckwald und Chaim, Diese Berichte 34, 1157 [1901].

Das Pikrat ist in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Es bildet gelbe, bei 105° schmelzende Krystalle.

0.0898 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 761.5 mm).

$C_3H_8NCl.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.4. Gef. N 17.7.

Zur besseren Charakterisirung des Chloräthylmethylamins wurden einige Derivate dargestellt.

Dabei wurden besonders solche Reactionen verfolgt, welche geeignet schienen, die neue Base mit dem Brom- und Chlor-Aethylamin zu vergleichen, deren Reactionsfähigkeit Gabriel bekanntlich zu einer grossen Anzahl interessanter Synthesen benutzt hat.

Erhitzt man salzsaures Chloräthylmethylamin mit Wasser und ein wenig Salzsäure 5 Stdn. auf 150° und dampft dann die Lösung ein, so bleibt ein Syrup zurück, der sich als das schon auf anderem Wege von Knorr und Matthes¹⁾ dargestellte Chlorhydrat des Aethanalmethylamins, $CH_3.NH.CH_2.CH_2.OH$, erwies. Die Identificirung geschah durch das charakteristische Goldsalz.

Aus Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium erhielt Gabriel²⁾ anstatt des erwarteten Bromäthylthioharnstoffs dessen Umlagerungsproduct, den bromwasserstoffsäuren Aethylen- ψ -thioharnstoff. Bringt man äquimolekulare Mengen von salzsaurem Chloräthylmethylamin und Rhodannatrium in wässriger Lösung zusammen und verdampft zur Trockne, so hinterbleibt ein Gemenge von Chlornatrium und

dem Chlorhydrat des ν -Methyl- μ -imidothiazolidins, $\left. \begin{array}{l} CH_2.S \\ \\ CH_2.N.CH_3 \end{array} \right\} >C:NH$. Die

Salze können durch absoluten Alkohol getrennt werden. Die Base erwies sich als identisch mit dem Product, welches Gabriel durch Methylierung des Aethylen- ψ -thioharnstoffes erhalten, und für welches er die obige Constitution erwiesen hat. Den Angaben dieses Autors fügen wir noch die Analyse des von ihm bereits beschriebenen Pikrats bei.

0.2167 g Sbst.: 39 ccm N (24°, 762 mm).

$C_4H_8N_2S.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 20.3. Gef. N 20.2.

Ein unerwartetes Ergebniss hatte die Untersuchung des

Chloräthylmethylbenzamid, $C_6H_5.CO.N(CH_3).CH_2.CH_2.Cl$.

Diese Verbindung erhält man leicht durch Schütteln des salzsauren Chloräthylamins mit Natronlauge und Benzoylchlorid als gelbliches Oel. Es wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung gut getrocknet, der Aether im Vacuum abgedunstet und der Rückstand im evacuirten Exiccator über Schwefelsäure getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1069 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 22, 1140 [1889].

0.2665 g Sbst.: 0.5940 g CO₂, 0.1520 g H₂O.

C₁₀H₁₂NOCl. Ber. C 60.8, H 6.1.

Gef. » 60.8, » 6.3.

Wenn man diese Verbindung mit Wasser in der Kälte stehen lässt, so geht sie sehr langsam in Lösung, augenblicklich aber beim gelinden Erwärmen. Dampft man die Lösung nunmehr ein, so hinterbleibt das salzsaure Salz einer Base, die sich als

Benzoyläthanolmethylamin, C₆H₅.CO.O.CH₂.CH₂.NH.CH₃, erwiesen hat. Die so leicht und glatt erfolgende Bildung dieser Verbindung, welche sich als eine höchst complicirte Atomverschiebung darstellt, bedarf einer eingehenderen Besprechung. Die Base selbst scheidet sich auf Zusatz von Alkali zu dem Chlorhydrat ölig ab. Auf ihre Reindarstellung wurde verzichtet. Das Chlorid bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die aus heissem Aceton in glänzenden, bei 143° schmelzenden Blättchen anschliessen.

0.1614 g Sbst.: 0.1068 g AgCl.

C₁₀H₁₃NO.HCl. Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.4.

Das Chloroplatinat fällt als goldgelbes, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Krystallpulver aus. Schmp. 195°.

0.2208 g Sbst.: 0.0559 g Pt.

(C₁₀H₁₃NO)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 25.4. Gef. Pt 25.3.

Das Pikrat scheidet sich in gelben Krystallen aus, die selbst in heissem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und bei 155° schmelzen.

0.3112 g Sbst.: 37.2 ccm N (23°, 762 mm).

C₁₀H₁₃NO.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 13.7. Gef. N 13.5.

Die Constitution der Base ergibt sich daraus, dass es gelang, sie in Benzoësäure und Aethanolmethylamin zu zerlegen. Zu dem Zwecke wurde das Chlorid der Base mit Barytlösung kurze Zeit gekocht, dann die dem Baryumoxyd genau äquivalente Menge Schwefelsäure hinzugefügt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und die Lösung dann eingengt. Beim Erkalten schied sich die Benzoësäure aus. In der Mutterlange blieb salzsaures Aethanolmethylamin, das in das Goldsalz umgewandelt und so identificirt wurde.

Dass die Benzoylgruppe nicht etwa am Stickstoff haftet, folgt zwar schon aus den basischen Eigenschaften der Verbindung. Gleichwohl schien es wünschenswerth, auch noch den Beweis zu liefern, dass das Benzoyläthanolmethylamin eine secundäre Base ist. Deshalb wurde daraus das

Benzoyläthanolmethylnitrosamin,

C₆H₅.CO.O.CH₂.CH₂.N(CH₃).NO,

dargestellt. Das salzsaure Salz der Base wurde in wässriger Lösung mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit versetzt, verdünnte Salz-

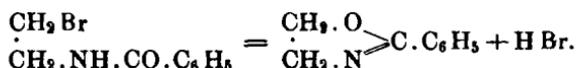
säure hinzugefügt und das sich ausscheidende, gelbliche Oel mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen und Abdampfen die Nitroverbindung in völlig reinem Zustand.

0.2065 g Sbst.: 0.4346 g CO₂, 0.1098 g H₂O. — 0.1893 g Sbst.: 23 ccm N (25°, 758 mm).

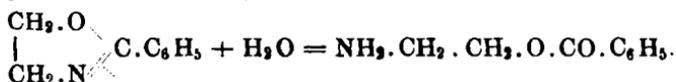
C₁₀H₁₂N₂O₃. Ber. C 57.7, H 5.8, N 13.5.

Gef. » 57.4, » 5.9, » 13.5.

Diese interessante Umwandlung des Chloräthylmethylbenzamids erinnert an eine analoge Reaction, die Gabriel und Heymann¹⁾ am Bromäthylbenzamid beobachtet haben, die sich in diesem Falle aber einfach und sicher deuten liess. Das Bromäthylbenzamid wandelt sich nämlich beim Lösen in Wasser zunächst in das Bromhydrat des μ -Phenylloxazolins um:



Dieses Salz nun wird schon beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung unter Sprengung des Oxazolinringes in das Bromhydrat des Benzoyläthanolamins übergeführt.



In unserem Falle, wo das Wasserstoffatom am Stickstoff substituirt ist, ist freilich die intermediäre Bildung einer Oxazolinbase ausgeschlossen. Gleichwohl dürfte auch hier die Umwandlung sich ganz ähnlich vollziehen. Ueber die Natur des Zwischenproductes, welches nicht gefasst werden konnte, zu speculiren, scheint uns überflüssig, zumal eine grössere Zahl von Hypothesen in Betracht zu ziehen wären.

Aus den mitgetheilten Reactionen des Chloräthylmethylamins tritt die Analogie mit dem Chloräthylamin genügend zu Tage. Sie bewährte sich nun auch, als die

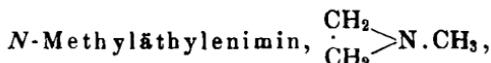
Einwirkung von Alkali auf das Chloräthylamin studirt wurde. Wie Gabriel aus dem Chloräthylamin durch Alkalien neben Aethylenimin eine zweite, nur wenig untersuchte Base erhielt, so entstehen unter ähnlichen Bedingungen auch in unserem Falle zwei Verbindungen, das *N*-Methyläthylenimin und eine polymere Base C₆H₁₄N₂, beide übrigens in schlechter Ausbeute. Das folgende Verfahren wurde zur Isolirung beider Basen angewandt.

70 g salzsaures Chloräthylamin (Rohproduct) wurden in einer Kupferretorte von 600 ccm Inhalt mit 300 ccm 33-procentiger Natronlauge übergossen, durchgeschüttelt und destillirt. Als Vorlage dienten

¹⁾ Diese Berichte 23, 2495 [1890].

zwei mit einander verbundene, weite Reagensgläser, deren Erstes in Wasser von ca. 50° eintauchte, während das zweite durch eine Mischung von Eis und Kochsalz abgekühlt wurde. In Letzterem sammelte sich fast reines Methyläthylenimin an, in Ersterem eine wässrige Lösung der polymeren Base, welche noch durch die leicht flüchtige verunreinigt war. Die Destillation wurde unterbrochen, nachdem die erste Vorlage etwa 20 ccm Flüssigkeit enthielt. Dann wurde eine neue Vorlage angebracht, in welcher sich bei fortgesetzter Destillation nur noch eine verdünnte Lösung der polymeren Base ansammelte, bis das Destillat fast neutral wurde. Um das in der ersten Vorlage enthaltene Basengemenge zu trennen, haben wir die Flüssigkeit mit festem Kali bis zur Sättigung versetzt, aus einem Fractionirkölbchen auf dem Wasserbade das Methyläthylenimin durch gelindes Erwärmen ausgetrieben und in der stark gekühlten Vorlage gesammelt. Der Rückstand wurde mit dem später übergegangenem Destillat vereinigt, aus dieser Lösung durch festes Kali die gesammte polymere Base abgeschieden, von der Kalilauge abdestillirt und so ca. 10 ccm einer concentrirten wässrigen Lösung der polymeren Base gewonnen.

Das leicht flüchtige Destillat wurde in einem Scheidetrichter durch Kalistückchen völlig entwässert und dann aus einem Fractionirkölbchen über Natrium destillirt. Es gingen 6 g reines



über. Die Base sott constant bei 27.5° (764 mm). Wegen des niedrigen Siedepunktes wurde auf eine Analyse der Base verzichtet. Ihre Zusammensetzung folgt aus der Analyse der Salze, die Reinheit aus einer Titration der Base gegen $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator. Dabei verbrauchten 0.2217 g Base 38.7 ccm Säure, während sich 38.9 ccm berechnen. Die Dampfdichte wurde im V. Meyer'schen Apparat bei 100° bestimmt.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$. Ber. D 2.28. Gef. D 1.98.

Methyläthylenimin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Basengeruch, raucht an der Luft und ist mit Wasser mischbar. Das spec. Gewicht beträgt 0.7572 bei 19.5°. Sehr auffallend ist der niedrige Siedepunkt der Base. Er liegt 28° unter demjenigen des Aethylenimins. Allerdings erniedrigt der Eintritt einer Methylgruppe an die Stelle des typischen Wasserstoffes von Iminen auch sonst bisweilen den Siedepunkt, aber doch immer nur um einige Grade.

Der Brechungsexponent beträgt 0.3885 bei 19°, die Molekularrefraction also $M_D = 17.78$. Für Methyläthylenimin berechnet sich $M_D = 17.86$, für Methylvinylamin dagegen $M_D = 19.22$.

Das Pikrat der Base wurde durch Vermischen ihrer 25-procentigen, wässrigen Lösung mit der berechneten Menge einer heiss gesättigten Pikrinsäurelösung erhalten. Das Salz fällt in gelben, bei 120–122° schmelzenden Kryställchen aus, die sich in Wasser und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze leicht lösen.

0.2109 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 26.5 ccm N (18°, 762 mm).

C₃H₇N.C₆H₃N₃O₇. Ber. C 37.8, H 3.5, N 19.6.

Gef. » 38.1, » 3.3, » 19.5.

Das Chloraurat ist ein in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslicher, gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmp. 95°.

(C₃H₇N)HAuCl₄. Ber. Au 49.7. Gef. Au 49.8.

Wie Aethylenimin so ist auch das Methyläthylenimin gegen Permanganat in der Kälte beständig. Ebenso wenig entfärbt die mit Salzsäure neutralisirte Lösung dieser Base Bromwasser. Ferner theilt die Base mit der Muttersubstanz die Eigenschaft, in saurer Lösung unter Sprengung des Aethyleniminringes zu reagiren. Selbst die wässrige Lösung der Base ist nicht dauernd haltbar. Beim Abdampfen der salzsauren Lösung der Base hinterbleibt das oben beschriebene Chlorhydrat des Chloräthylmethylamins. Leitet man schweflige Säure in die wässrige Lösung des Methyläthylenimins bis zur Sättigung ein und dampft dann ab, so bleibt Methyltaurin zurück, wie Aethylenimin bei gleicher Behandlung Taurin liefert. Beim Erhitzen des Methyläthylenimins mit verdünnter Schwefelsäure entsteht unter Aufnahme der Elemente des Wassers Aethanolmethylamin. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass 0.25 g der Base mit 10 ccm Normalschwefelsäure auf dem Wasserbade eingedampft wurden. Der syrupöse Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit der angewandten Schwefelsäure äquivalenten Menge Chlorbaryum versetzt, filtrirt und concentrirt. Auf Zusatz von Goldchloridlösung fiel das Golddoppelsalz des Aethanolmethylamins aus, das an seinen Eigenschaften und durch die Analyse erkannt wurde.

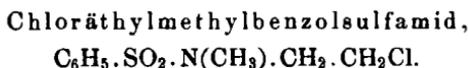
0.1012 g Sbst.: 0.0483 g Au.

C₃H₉NO.HAuCl₄. Ber. Au 47.5. Gef. Au 47.7.

Methyläthylenimin giebt bei der Einwirkung von Jodmethyl, wie zu erwarten war, das nämliche Reactionsproduct wie das Aethylenimin, nämlich Jodäthyltrimethylammoniumjodid, J.CH₂.CH₂.N.(CH₃)₃.J.

Wenn sich also durch die Jodmethylprobe auch die tertiäre Natur des Methyläthylenimins nicht erweisen liess, so ergibt sich diese doch mit voller Sicherheit aus der Indifferenz der Base gegen Schwefelkohlenstoff und Oxalester. Auf diese beiden Reagentien wirkt Aethylenimin, wie jede secundäre und übrigens auch primäre Base heftig ein.

Sehr überraschend ist das Verhalten des Methyläthylenimins gegen Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid. Während man erwarten sollte, dass keinerlei Reaction stattfände, wirken beide Chloride beim Schütteln auf die mit Aetznatron versetzte Lösung der Base unter merklicher Erhitzung ein. Dabei entstehen aber begreiflicher Weise nicht Säureamide der Base selbst; denn das ist bei einer tertiären Base ja ausgeschlossen. Vielmehr werden die Säurechloride so addirt, dass die entsprechenden Amide des Chloräthylmethylamins entstehen. Demnach entsteht bei der Einwirkung des Benzoylchlorids das oben beschriebene Chloräthylmethylbenzamid, das durch sein charakteristisches Verhalten gegen warmes Wasser sicher erkannt werden konnte. Mit Benzolsulfochlorid erhält man demgemäss das



Es scheidet sich in weissen Krystallen ab, die in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in kaltem Ligroin aber schwer löslich sind. Aus heissem Ligroin krystallisirt es in weissen, bei 65—66° schmelzenden Nadeln. Zum Vergleich wurde es auch aus Chloräthylmethylamin und Benzolsulfochlorid dargestellt. In dem einen Präparat wurde der Chlorgehalt, in dem anderen der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt bestimmt.

0.1633 g Sbst.: 0.0989 g AgCl. — 0.1483 g Sbst.: 0.2499 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

C₉H₁₂SO₂NCl. Ber. Cl 15.2, C 46.3, H 5.1.
Gef. » 15.0, » 46.0, » 5.3.

Aethylenimin reagirt bekanntlich mit Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid in normaler Weise unter Bildung der Aethylenimide.

Es erübrigt noch die

polymere Base,

welche neben dem Methyläthylenimin bei der Einwirkung von Alkali auf Chloräthylmethylamin entsteht, kurz zu beschreiben. Man erhält sie rein, wenn man die nach den obigen Angaben bereitete Rohbase mit festem Kali entwässert und dann über Natrium destillirt. Dabei geht zuerst noch ein Gemenge der Base mit Methyläthylenimin über. Schliesslich aber destillirt bei 128—130° die reine Base. Die Analyse der Base und ihrer Salze, sowie die Dampfdichte-Bestimmung ergaben die Zusammensetzung C₆H₁₄N₂.

0.1812 g Sbst.: 37.8 ccm N (16°. 762 mm).

C₆H₁₄N₂. Ber. N 24.6. Gef. N 24.3.
Ber. D 4.15. Gef. D 3.94.

Die Base ist zweisäurig. Das Pikrat fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, ist unlöslich in Wasser und Alkohol und zersetzt sich gegen 260° , ohne zu schmelzen.

0.1910 g Sbst.: 0.2638 g CO_2 , 0.0655 g H_2O . — 0.2249 g Sbst.: 39.2 ccm N (28° , 765 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2$. Ber. C 37.8, H 3.5, N 19.6.

Gef. » 37.7. » 3.8, » 19.8.

Das Chlorplatinat ist ein orangefarbener, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist und bei 163° unter Zersetzung schmilzt.

0.2195 g Sbst.: 0.0817 g Pt.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 37.2. Gef. Pt 37.2.

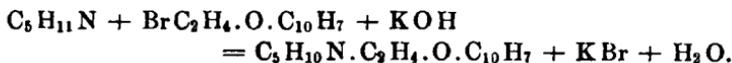
Die Base ist im Gegensatz zum Methyläthylenimin beständig gegen Säuren. Beim Abdampfen mit starker Salzsäure bleibt das Chlorhydrat der unveränderten Base zurück. Dagegen reducirt sie Permanganat in alkalischer Lösung momentan. Sie ist nicht identisch mit dem *N*-Dimethylpiperazin ¹⁾. Zur Aufklärung ihrer Constitution reichte die Menge, über die wir verfügten, nicht aus. Indessen konnten wir noch feststellen, dass sie ein in Salzsäure schwer lösliches Ferrocyanat bildet, und sie dadurch als tertiäre Base ²⁾ charakterisiren. Das Salz scheidet sich auf Zusatz von Ferrocyanalkium-Lösung zu einer Lösung der Base in starker Salzsäure als weisses, krystallinisches, in Wasser mässig lösliches Pulver ab.

0.1780 g Sbst.: 0.0422 g Fe_2O_3 . — 0.2099 g Sbst.: 62 ccm N (23° , 766 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Ber. Fe 16.9, N 33.9.

Gef. • 16.6, • 33.6.

Ein ähnlicher Weg wie derjenige, welcher zum Chloräthylmethylamin geführt hatte, wurde auch mit bestem Erfolge angewandt, um zum Chloräthylpiperidin zu gelangen. Wir liessen zunächst Bromäthyl- β -naphtyläther auf Piperidin einwirken und zwar bei Gegenwart von Alkali, um die Reaction im Sinne folgender Gleichung zu leiten:



Die dieser Gleichung entsprechenden Mengen von Piperidin und Bromäthyl- β -naphtyläther wurden mit der äquivalenten Menge 33-procentiger, wässriger Kalilauge $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade digerirt. Beim Abkühlen erstarrte das auf der Salzlösung schwimmende Oel zu einem Krystallklumpen, dem

¹⁾ Vergl. Ladenburg, diese Berichte 24, 2401 [1891]; Schmidt, Wichmann, diese Berichte 24, 3247 [1891].

²⁾ Vergl. E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 185.

N- β -Naphtoxäthylpiperidin, $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.O.C_{10}H_7$.

Die Base ist in den meisten organischen Solventien sehr leicht löslich. Aus Ligroin lässt sie sich umkrystallisiren, wenn man die heiss gesättigte Lösung durch eine Eis-Kochsalz-Mischung abkühlt. Man erhält die Base so in weissen, bei 47—49° schmelzenden Nadeln.

0.1460 g Sbst.: 0.4294 g CO_2 , 0.1062 g H_2O .

$C_{17}H_{21}NO$. Ber. C 80.0, H 8.2.

Gef. » 80.2, » 8.1.

Das Chlorhydrat bildet weisse, in Wasser und Alkohol leicht, in Salzsäure schwer lösliche Krystalle. Das Platindoppelsalz scheidet sich in grossen Krystallen aus, wenn man die heisse, alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung versetzt und erkalten lässt. Es ist in Wasser und kaltem Alkohol kaum löslich, beginnt bei 90° zu erweichen und schmilzt unscharf und unter Zersetzung bei 100—110°.

0.2052 g Sbst.: 0.0436 g Pt.

$(C_{17}H_{21}NO)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.2. Gef. Pt 21.2.

Das Pikrat erhält man aus concentrirter, alkoholischer Lösung gleichfalls in schönen Krystallen, die in Wasser schwer, in Alkohol auch in der Kälte leicht löslich sind und bei 160—161° schmelzen.

0.1724 g Sbst.: 0.3592 g CO_2 , 0.0812 g H_2O . — 0.1511 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{17}H_{21}NO.C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 57.0, H 5.0, N 11.6.

Gef. » 56.8, » 5.2, » 11.6.

Das Bichromat fällt aus wässriger Lösung anfangs als rothbraunes Oel aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

0.1595 g Sbst.: 0.0345 g Cr_2O_3 .

$C_{17}H_{21}NO.H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 14.3. Gef. Cr 14.8.

Durch 7-stündiges Erhitzen der Base mit dem doppelten Gewicht concentrirter Salzsäure auf 150° erhält man unter Abspaltung von β -Naphtol das

N-Chloräthylpiperidin, $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.Cl$.

Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, vom Naphtol abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Das Chlorhydrat des Chloräthylpiperidins bleibt als braune Krystallmasse zurück, die in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Aceton schwer löslich ist. Aus heissem Aceton krystallisirt das Salz in weissen, bei 208° unter Bräunung schmelzenden Krystallen.

Der gesammte Chlorgehalt wurde nach Carius bestimmt.

0.1441 g Sbst.: 0.2242 g AgCl.

$C_7H_{15}NCl_2$. Ber. Cl 38.6. Gef. Cl 38.5.

Die an Stickstoff gebundene Salzsäure wurde titrimetrisch nach Mohr bestimmt.

0.2804 g Sbst.: 15.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-AgNO₃.

C₇H₁₄NCl.HCl. Ber. HCl 19.9. Gef. HCl 19.8.

Aus dem salzsauren Salz scheidet Alkali die Base als gelbes, in Wasser mässig lösliches Oel ab. Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt Goldchlorid das in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösliche, gelbe Aurochlorat. Schmp. 119—120°.

0.1631 g Sbst.: 0.0660 g Au.

C₇H₁₄NCl.HAuCl₄. Ber. Au 40.5. Gef. Au 40.5.

Das Pikrat fällt als gelber krystallinischer Niederschlag aus und lässt sich aus heissem Alkohol in bei 116—117° schmelzenden Krystallen erhalten.

0.2337 g Sbst.: 0.3549 g CO₂, 0.0978 g H₂O. — 0.1924 g Sbst.: 24.9 ccm N (20°, 752 mm).

C₇H₁₄NCl.C₈H₃N₃O₇. Ber. C 41.4, H 4.5, N 14.9.

Gef. » 41.4, » 4.7, » 14.7.

Durch sechsstündiges Erhitzen des Chloräthylpiperidins mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° erhält man das von Ladenburg¹⁾ beschriebene *N*-β-Oxyäthylpiperidin (Piperäthylalkin)



Wird das Chloräthylpiperidin auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, so bildet sich ein Krystallbrei, indem die Base sich zum



umlagert. Diese Umlagerung vollzieht sich auch beim Kochen der alkoholischen Lösung der Base. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der siedenden Lösung reichliche Mengen weisser Krystalle ab. Dieselben werden nach dem Erkalten abgesogen, mit Alkohol gewaschen und sind dann völlig rein.

0.2052 g Sbst.: 0.4267 g CO₂, 0.1726 g H₂O. — 0.2447 g Sbst.: 19.9 ccm N (21°, 761.5 mm). — 0.1349 g Sbst.: 0.1308 g AgCl.

C₇H₁₄NCl. Ber. C 57.0, H 9.5, N 9.5, Cl 24.0.

Gef. » 56.7, » 9.3, » 9.3, » 24.1.

Die Constitution der Verbindung ergibt sich daraus, dass sie zwar die Fällungsreactionen eines Chlorides zeigt, dass aber aus der Lösung durch Alkali keine Base abgeschieden, vielmehr, wie dies bei quaternären Ammoniumchloriden die Regel ist, das Salz unverändert ausgefällt wird. Durch Silberoxyd wird aus dem Salz die Ammoniumbase in Freiheit gesetzt. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Abdampfen einen stark alkalischen Syrup, der durch Salzsäure in das Chlorid zurückverwandelt wird.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1877 [1881].

Aus der wässrigen Lösung des Chlorides fällt das Chloroplatinat als orangefarbener, fast unlöslicher Niederschlag aus.

0.2365 g Sbst.: 0.0728 g Pt.

$(C_7H_{14}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.8. Gef. Pt 30.8.

Das Chloraurat bildet gelbe, unlösliche, bei 273 — 274° unter Zersetzung schmelzende Krystalle.

0.2658 g Sbst.: 0.1160 g Au.

$C_7H_{14}N.AuCl_4$. Ber. Au 43.7. Gef. Au 43.6.

Neben dem Aethylenpiperidiniumchlorid entsteht beim Erhitzen des Chloräthylpiperidins noch eine zweite Verbindung, welche im Alkohol leicht löslich ist und beim Verdunsten der Lösung als gelber Syrup zurückbleibt. Es gelang nicht, diese Substanz in eine zur Analyse geeignete Form überzuführen.

Der Dreiring im Aethylenpiperidiniumchlorid ist ein wenig beständiger als derjenige im Aethylenimin und Methyläthylenimin. Denn man kann jenes Salz mit verdünnter Salzsäure abdampfen, ohne dass es merklich verändert wird. Lässt man das Salz aber mit concentrirter Salzsäure eine Stunde auf dem Wasserbade stehen, so lagert sich auch hier Salzsäure an, und es bildet sich das Chlorhydrat des Chloräthylpiperidins zurück.

Die grössere Widerstandsfähigkeit des Dreiringes documentirt sich auch dadurch, dass das Aethylenpiperidiniumhydroxyd beim Sättigen mit schwefliger Säure ein beständiges Sulfit bildet, welches sich selbst durch Digestion mit wässriger schwefliger Säure bei 100° im Einschlussrohr nicht in ein Taurinderivat umwandeln liess.

527. K. Auwers: Bemerkung zu der Abhandlung von A. Hantzsch und E. Voegelen: »Zur Kenntniss der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide«.

(Eingegangen am 25. October 1901.)

In der genannten Abhandlung¹⁾ treten die Autoren für die alte Formel der Säureamide, $R.CO.NH_2$, ein und erwähnen dabei meine kryoskopischen Untersuchungen über die Constitution der Säureamide mit folgenden Worten:

»Die Vermuthung von Auwers, dass das abnorm hohe Molekulargewicht gewisser Säureamide auf die Imidoformel hindeute, hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, denn — wie schon von Eschweiler und von uns in dieser Arbeit dargethan worden ist — haben diese sogenannten Imidohydrine bezw. deren bimolekulare Formen ganz andere Eigenschaften als die betreffenden Amide, denen Auwers die

¹⁾ Diese Berichte 34, 3142 [1901].