

Das Rohprodukt wurde erst aus wenig Alkohol und dann aus Benzol umgelöst. Es krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 154—155° schmelzen. Sie sind unlöslich in Ligroin, werden schwer von heißem Wasser, gut von Benzol und leicht von Alkohol und Eisessig aufgenommen.

0.0917 g Sbst.: 14.1 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{14}H_{17}N_3$ (227). Ber. N 18.4. Gef. N 18.5.

Das gleiche Produkt wurde durch 5-stündiges Erhitzen von 5 g *m*-Toluyldiamin mit 5 g Chlorhydrat auf 200° erhalten. Die Ausbeute betrug 2.7 g.

Das Diacetylderivat bildet sich beim Übergießen von Diaminoditolyamin mit Essigsäureanhydrid. Es bildet farblose, bei 247° schmelzende Krystalle, die kaum von Ligroin und Benzol, gut von Alkohol und Eisessig in der Wärme gelöst werden.

0.1520 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{18}H_{21}N_3O_2$ (311). Ber. N 13.50. Gef. N 13.56.

494. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf phenyl-äthyl- und phenylpropyl-haltige, tertiäre Basen.

(VII. Mitteilung über die Haftfestigkeit offener organischer Radikale am Stickstoff bei der Bromcyan-Reaktion.)¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. November 1910.)

Bei der Weiterführung der bisherigen Untersuchungen über den relativen Widerstand, den organische Reste ihrer Ablösung vom Stickstoff durch Bromcyan entgegenbringen, war es mir von besonderem Interesse, solche Reste in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, welche mehrfache Bindungen in etwas größerer Entfernung vom Stickstoff enthalten. Bei solchen Radikalen nämlich, in welchen die mehrfache Bindung die Stellung $\beta:\gamma$ zum Stickstoff einnimmt, z. B. beim Allyl- $CH_2:CH.CH_2-$, Benzyl-  $.CH_2-$, ferner auch beim Acetonitril- $N:C.CH_2-$ und Essigester-Rest $C_2H_5O.C(:O).CH_2-$, hatte sich ein Gegensatz zu den gesättigten Radikalen gezeigt. Erstens weisen die $\beta:\gamma$ - ungesättigten Radikale im allgemeinen eine geringere Haftfestigkeit auf, und zweitens nehmen sie in der Haftfestigkeitsreihe, welche

¹⁾ Frühere Mitteilungen: diese Berichte **33**, 1438, 2728 [1900]; **35**, 1279 [1902]; **36**, 1196 [1903]; **40**, 3933 [1907]; **43**, 1354 [1910].

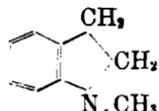
die Reihenfolge der Ablösung verschiedener Reste vom Stickstoff ausdrückt, keinen ganz festen Platz ein, so daß beispielsweise der Acetonitril-Rest spurenweise neben dem Methyl, reichlich neben dem Äthyl, und in vorwiegender Menge neben den noch höheren Homologen abgelöst wird. Es entstand also unter diesen Umständen die Frage, ob diese Wirkung der mehrfachen Bindung, speziell der Kohlenstoff-Doppelbindung, durch ihre Nähe zum Stickstoff bedingt ist, oder ob sie sich auch durch eine längere Kohlenstoffkette hindurch fortpflanzt? Für die rein aliphatischen ungesättigten Reste scheint es mir im Augenblick nicht möglich zu sein, diese Frage experimentell zu beantworten, da wir außerstande sind, eine Reihe von Aminen $R_1.N.X$ darzustellen, worin X die zum Allyl homologen ungesättigten Radikale $CH_2:CH.CH_2.CH_2-$ usw. darstellt. Die Hofmannsche Aufspaltung des Pyrrolidins und Piperidins durch erschöpfende Methylierung liefert zwar die methylierten $\gamma:\delta-$ und $\delta:\varepsilon-$ ungesättigten Basen: $CH_2:CH.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$ und $CH_2:CH.(CH_2)_3.N(CH_3)_2$, läßt aber eine Darstellung der äthylierten, propylierten usw. nicht zu, und für die Synthese ungesättigter Halogenverbindungen $CH_2:CH.(CH_2)_2.Cl$ usw. fehlt es auch noch ganz an brauchbaren Methoden. Ich habe mich unter diesen Umständen der fettaromatischen Reihe zugewandt, von der Überzeugung ausgehend, daß man eine Analogie zu den Homologen des Allyls bei den Homologen des Benzyls wiederfinden müsse, wenn beim Benzylrest der Benzolkern dasselbe Verhalten bedingt, wie die aliphatische Doppelbindung beim Allyl. Weiter bestimmte mich dazu der glückliche Umstand, daß fettaromatische Basen $C_6H_5.(CH_2)_2.NR_2$ und $C_6H_5.(CH_2)_3.NR_2$, und sogar die noch höheren Homologen, wie aus kürzlich von mir publizierten Versuchen hervorgeht¹⁾, heute nicht allzu schwer mehr zugänglich sind.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche erstrecken sich auf sechs Basen: das Dimethyl-phenyläthyl-amin, $(CH_3)_2N.(CH_2)_2.C_6H_5$, Methyl-phenyl-phenyläthyl-amin, $CH_3.N(C_6H_5).CH_2.CH_2.C_6H_5$, Diäthyl-phenyläthyl-amin, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.C_6H_5$, Dimethyl-phenylpropyl-amin, $(CH_3)_2N.(CH_2)_3.C_6H_5$, Diäthyl-phenylpropyl-amin, $(C_2H_5)_2N.(CH_2)_3.C_6H_5$ und endlich das Dipropyl-phenylpropyl-amin, $(C_3H_7)_2N.(CH_2)_3.C_6H_5$. Sie haben gezeigt, daß mit Verlängerung der aliphatischen Kette im Benzyl die Haftfestigkeit zunimmt, daß aber der Phenyläthyl- und der Phenylpropyl-Rest immerhin noch lockerer gebunden sind, als man ihrer Molekulargröße nach erwarten könnte. Ferner hat sich gezeigt, daß auch diese beiden Reste in der Haftfestigkeitsreihe keinen bestimmten Platz einnehmen; denn es wird in allen sechs Basen neben

¹⁾ Diese Berichte 43, 2837 [1910].

Methyl-, Äthyl- und Propylbromid mit Bromcyan auch Phenyläthyl- und Phenylpropylbromid abgespalten und zwar $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$ zu 35% aus Dipropyl-phenylpropyl-amin und zu 25% aus Diäthyl-phenylpropyl-amin, während $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$ aus Diäthyl-phenyläthyl-amin zu 30% gebildet wird. Die letzteren zwei Zahlen stehen im Einklang mit dem Größenverhältnis der beiden Reste, und damit stimmt es auch, daß Dimethyl- und Methyl-phenyl-phenyläthyl-amin in nicht zu verkennender Weise $C_6H_5.CH_2.CH_2.Br$ bilden, während $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$ aus $(CH_3)_2N.(CH_2)_3.C_6H_5$ in kaum wahrnehmbarer Menge abgespalten wird.

Abgesehen von rein theoretischem Interesse hat dieses Resultat, welches die eingangs gestellte Frage nach der Fernwirkung der Doppelbindung bejaht¹⁾, auch eine Bedeutung für eine andere, mehr praktische Frage: es zeigt, daß die Festigkeit der Bindung bei einem cyclisch gebundenen Rest gegenüber einem offenen im allgemeinen abnimmt²⁾,

daß die Entmethylierung des *N*-Methyl-dihydroindols, , sich höchstwahrscheinlich nicht wird glatt durchführen lassen, und daß man für eine Darstellung des bis jetzt so wenig bekannten Dihydroindols mit Hilfe von Bromcyan von seinem *N*-Benzyl- oder *N*-Allyl-derivat wird ausgehen müssen, ganz ähnlich, wie ich dies vor kurzem³⁾ für das Dihydroisindol gezeigt habe.

Dimethyl-phenyläthyl-amin, $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.C_6H_5$, und Bromcyan.

Das Dimethyl-phenyläthyl-amin erhielt, während diese Versuche im Gang waren, Barger⁴⁾ aus Dimethylamin und Phenyläthylchlorid, wobei er sich zur Darstellung des Chlorids der Einwirkung von Chlorphosphor auf den β -Phenyl-äthylalkohol bediente. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den Alkohol durch kurzes Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° in das Phenyläthylbromid verwandelt und dieses auf Dimethylamin einwirken läßt. Man erhält dabei allerdings in einer 20% des angewandten Bromids entsprechenden Menge das durch weitere Addition von Phenyläthylbro-

¹⁾ Für den Phenyläthyl-Rest hat soeben H. Emde [Festschrift zur Versammlung des Deutschen Apotheker-Vereins (Braunschweig 1910) S. 85] nach seiner Reduktionsmethode dasselbe gefunden.

²⁾ Vergl. diese Berichte **40**, 3914 [1907]; **42**, 2035 [1909]; **43**, 1353 [1910].

³⁾ Diese Berichte **43**, 1353 [1910].

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **95**, 2193 [1909].

mid an Dimethyl-phenyläthyl-amin entstehende quaternäre Produkt $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2Br$, welches sich aber leicht entfernen läßt, da es sich auf Zusatz von Alkali und Äther zur Reaktionsmasse zwischen der wäßrigen und ätherischen Schicht fest abscheidet. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in weichen, sich fettig anfühlenden Blättchen vom Schmp. 160° .

0.2010 g Sbst.: 0.1130 g AgBr.

$(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2Br$. Ber. Br 23.95. Gef. Br 23.92.

Das Dimethyl-phenyläthyl-amin, welches unter 760 mm völlig konstant bei 205° siedet (Barger gibt als Sdp. $198-202^\circ$ an), reagiert mit Bromcyan ziemlich heftig, so daß man zweckmäßig in ätherischer Verdünnung arbeitet. Es scheidet sich alsbald in einer Menge, die 40% der angewandten Base entspricht, eine weiße quaternäre Ammoniumverbindung ab, die sich spielend leicht in Alkohol löst, bei 220° schmilzt und als das durch Anlagerung von abgespaltenem Brommethyl an die Ausgangsbasis gebildete Bromid erweist.

0.2266 g Sbst.: 0.1737 g AgBr.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2Br$. Ber. Br 32.78. Gef. Br 32.62.

Das ätherische Filtrat hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers ein schwach bromhaltiges Öl, das beim Fraktionieren im Vakuum (10 mm) einen bromhaltigen Vorlauf bis 162° und bei $164-165^\circ$ eine bromfreie Hauptfraktion liefert. Der Vorlauf ist zwar sehr gering, läßt aber den durchdringenden Geruch des Phenyläthyl-bromids deutlich erkennen, die Hauptfraktion erweist sich als reines Phenyläthyl-methyl-cyanamid.

0.2108 g Sbst.: 0.5804 g CO_2 , 0.1461 g H_2O . — 0.1378 g Sbst.: 21.6 ccm N (22° , 752 mm).

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. Ber. C 75, H 7.5, N 17.5.
Gef. » 75.08, » 7.52, » 17.6.

Die Verbindung ist recht schwer verseifbar; während die meisten disubstituierten Cyanamide bei $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen mit 30-prozentiger wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure vollständig in die zugehörigen sekundären Basen übergeführt werden, findet hier unter diesen Umständen überhaupt keine Ammoniak-Abspaltung statt, und es krystallisiert beim Erkalten der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit in fast quantitativer Ausbeute der Phenyläthyl-methyl-harnstoff, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, vom Schmp. 142° aus, den Johnson und Guest vor ganz kurzer Zeit¹⁾ aus Phenyläthyl-methyl-amin und cyansaurem Kalium gewonnen haben. Durch energische Verseifung

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **42**, 340 [1909].

(mit Salzsäure im Rohr bei 160°) läßt sich sowohl der Harnstoff als das Cyanamid in die sekundäre Base überführen, und es scheint mir, als sei diese Bildung des Phenyläthyl-methyl-amins $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_3$, einfacher als die von Johnson und Guest beschriebene Methode, welche das in keineswegs guter Ausbeute aus Benzylcyanid zugängliche Phenyläthyl-amin¹⁾ zum Ausgangspunkt nimmt, in dasselbe erst den Benzolsulfo-Rest, dann eine Methylgruppe einführt und den Benzolsulfo-Rest durch Verseifung wieder abspaltet.

Methyl-phenyl-phenyläthyl-amin, $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.C_6H_5$.
und Bromcyan.

Das Methyl-phenyl-phenyläthyl-amin erhält man in einer Ausbeute von 75 % der Theorie, wenn man Phenyläthyl-bromid und Methylanilin im molekularen Verhältnis 25 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, Salzsäure zusetzt, von geringen Mengen unverbrauchten Bromids filtriert, alkalisch macht und im Vakuum fraktioniert. Die Base destilliert ohne Vor- und Nachlauf unter 18 mm bei 198—199° als schwach gelbliche Flüssigkeit, erstarrt in Eis zu einer schneeweißen Masse und schmilzt bei 44°.

0.1822 g Subst.: 0.5689 g CO_2 , 0.1351 g H_2O .

$C_6H_5.CH_2.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$. Ber. C 85.30, H 8.06.
Gef. » 85.17, » 8.23.

Das Pikrat, welches sich in ätherischer Lösung als bald erstarrendes Öl abscheidet, ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in schönen Blättchen vom Schmp. 101°.

0.1217 g Subst.: 13.7 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{15}H_{17}N$, $C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 12.73. Gef. N 12.70.

Das Platinsalz löst sich auch in heißem Wasser schwer und wird beim Erwärmen damit leicht zersetzt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 162—163°.

0.1626 g Subst.: 0.1378 g Pt.

$(C_{15}H_{17}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.44. Gef. Pt 23.25.

Die Einwirkung von Bromcyan auf das Methyl-phenyl-phenyläthyl-amin verläuft auch so, daß neben Brommethyl ganz kleine Mengen von Phenyläthyl-bromid gebildet werden. Die nach mehrstündigem Erwärmen mit Bromcyan auf dem Wasserbade resultierende blau-grün gefärbte, flüssige Masse liefert nämlich, wenn man sie durch Zusatz von Äther von ätherunlöslichen Bestandteilen befreit und das in den Äther in Lösung Gegangene fraktioniert, einen kleinen, deutlich nach $C_6H_5.CH_2.CH_2.Br$ riechenden Vorlauf. Die Hauptmenge

¹⁾ Vergl. S. 3212 Anm. und ferner Wohl und Berthold, diese Berichte 43, 2183 [1910].

destilliert bei 220—225° (11 mm) als dickes, schwach gelb gefärbtes Öl, erleidet aber dabei eine kleine Zersetzung, so daß auf die Herausarbeitung des darin unzweifelhaft enthaltenen Cyanamids, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_6H_5$, das an sich kein Interesse weiter bot, verzichtet wurde.

Diäthyl-phenyläthyl-amin, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, und Bromcyan.

Das Diäthyl-phenyläthyl-amin bildet sich aus Diäthylamin (2 Mol.) und Chloräthylbenzol (1 Mol.) nur sehr langsam und unvollständig; mit dem Phenyläthyl-bromid dagegen läßt sich die Ausbeute bei eintägigem Erwärmen im Rohr auf dem Wasserbade auf 90 % bringen. Der zu einem Krystallbrei erstarrte Rohrinhalt, welcher sich klar in Wasser löst, scheidet auf Zusatz von Alkali neben Diäthylamin die neue Base ab, die unter 10 mm Druck bei 103° völlig konstant als farblose, fast geruchlose Flüssigkeit übergeht.

0.1919 g Sbst.: 0.5753 g CO_2 , 0.1910 g H_2O . — 0.1578 g Sbst.: 11.3 ccm N (22°, 748 mm).

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Ber. C 81.35, H 10.73, N 7.92.
Gef. » 81.76, » 11.02, » 7.98.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Pikrat krystallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 95°.

0.1257 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{12}H_{19}N, C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 13.8. Gef. N 13.9.

Das Platindoppelsalz scheidet sich zuerst als Öl ab, wird dann allmählich fest und schmilzt bei 140°.

Die Reaktion mit Bromcyan, die zwar in recht intensiver Weise stattfindet, bei der aber ein Verdünnungsmittel unnötig ist, liefert eine Flüssigkeit, die nach dem Ausschütteln mit verdünnter Säure und Trocknen über Kaliumcarbonat beim Fraktionieren im Vakuum (15 mm) erstens einen bromhaltigen Vorlauf bis ca. 170° und zweitens in einer Ausbeute von 70 % der Theorie bei 174° eine bromfreie Hauptfraktion liefert. Aus dem Vorlauf, welcher intensiven Geruch nach Phenyläthyl-bromid zeigt, läßt sich letzteres leicht dadurch isolieren, daß man im Rohr mehrere Stunden mit überschüssigem, alkoholischem Trimethylamin erwärmt und durch Zusatz von Äther das oben beschriebene Phenyläthyl-trimethyl-ammoniumbromid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, vom Schmp. 220° fällt. Die Hauptfraktion, welche den schwachen, aber charakteristischen Geruch der Cyanamide besitzt, erstarrt auch bei längerer Abkühlung nicht und erweist sich als reines Phenyläthyl-äthyl-cyanamid.

0.1849 g Sbst.: 0.5145 g CO₂, 0.1387 g H₂O.

C₆H₅.CH₂.CH₂.N(C₂H₅).CN. Ber. C 75.86, H 8.04.

Gef. » 75.89, » 8.33.

Die Verbindung ist leichter verseifbar, als die oben beschriebene Methylverbindung und spaltet schon bei halbstündigem Kochen mit Schwefelsäure einen großen Teil des Stickstoffs als Ammoniak ab. Wird durch längeres Kochen die Verseifung vollständig zu Ende geführt, so erhält man auf Zusatz von Alkali das Phenyläthyl-äthylamin als farbloses, auch nicht sehr stark riechendes Öl, das unter 13 mm zwischen 99° und 100° übergeht.

0.1689 g Sbst.: 0.4965 g CO₂, 0.1582 g H₂O. — 0.1533 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 750 mm).

C₆H₅.CH₂.CH₂.NH.C₂H₅. Ber. C 80.54, H 10.06, N 9.4.

Gef. » 80.19, » 10.40, » 9.7.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Pikrat bildet rötlichgelbe, bei 130° schmelzende Blättchen.

0.1296 g Sbst.: 16.9 ccm N.

Ber. N 14.81. Gef. N 14.86,

während das Platinsalz ein nur langsam erhärtendes, rotes Öl darstellt. Die Benzoyl- und die Benzolsulfoverbindung sind ölig; schön krystallisiert läßt sich aber der Phenylsulfoharnstoff erhalten, welcher sich beim Stehen der Base mit Phenylsenföl in wenig Alkohol allmählich in Form feiner Nadeln abscheidet, die bei 88° schmelzen.

0.1030 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 740 mm).

C₆H₅.CH₂.CH₂.N(C₂H₅).CS.NH.C₆H₅. Ber. N 9.9. Gef. N 10.3.

Was den nicht substituierten Harnstoff, C₆H₅.CH₂.CH₂.N(C₂H₅).CO.NH₂, betrifft, so entsteht er in der üblichen Weise als Öl und erstarrt erst nach längerem Stehen. Er ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt (nicht ganz scharf) bei 58°.

Dimethyl-phenylpropyl-amin, (CH₃)₂N.CH₂.CH₂.CH₂.C₆H₅ und Bromcyan.

Wie in der Phenyläthyl-Reihe bildet sich auch in der Phenylpropyl-Reihe die dimethylierte Base aus Phenylpropyl-chlorid nur langsam aber ohne Nebenprodukte, aus Phenylpropyl-bromid viel schneller, aber in Begleitung der durch weitere Einwirkung des Bromids entstehenden quaternären Verbindung. Die letztere erhält man auf Zusatz von Alkali und Äther als ein zwischen der wäßrigen und ätherischen Schicht suspendiertes dickes Öl, das zwar, nachdem die letzten Spuren Äther verdunstet sind, fest wird, aber beim Umkrystallisieren aus Wasser oder aus Alkohol-Äther wieder ölig herauskommt. Bessere Eigenschaften besitzt das durch Einwirkung von Chlorsilber zu erhaltende Chlorid, das sich aus Alkohol durch Zu-

satz von eiskaltem Äther als schöne, weiße Krystallmasse vom Schmp. 88° abscheidet.

0.2284 g Sbst.: 0.1000 g AgCl.

$(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2Cl$. Ber. Cl 11.18. Gef. Cl 10.84.

Das Dimethyl-phenylpropyl-amin, welches vor einer Reihe von Jahren Senfter und Tafel¹⁾ neben Methylalkohol, Allylbenzol und Trimethylamin bei der Destillation des Phenylpropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds gewonnen haben, zeigt, wenn man es aus Chlor- oder Brompropylbenzol darstellt, den von diesen beiden Forschern angegebenen Siedepunkt (225°) und liefert auch durch Addition von Jodmethyl dasselbe Jodmethylat (Schmp. 176°). Die Reaktion mit Bromcyan, die wegen ihrer Heftigkeit genau wie beim Dimethyl-phenyläthyl-amin in ätherischer Lösung vorgenommen werden muß, führt zur Abscheidung einer quaternären Verbindung, die in Alkohol leicht löslich ist, nach mehrmaligem Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther scharf bei 143° schmilzt und sich als reines Phenylpropyl-trimethyl-ammoniumbromid erweist.

0.2494 g Sbst.: 0.1833 g AgBr.

$C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot N(CH_3)_3Br$. Ber. Br 31.01. Gef. Br 31.27.

Ihre Menge entspricht nahezu dem dritten Teil der angewandten Base. Das zugehörige Platindoppelsalz fällt als voluminöser Niederschlag aus, der sich in heißem Wasser ziemlich leicht löst und beim Erkalten in kleinen roten Kryställchen herauskommt. Der Schmelzpunkt liegt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 205–209°.

0.1191 g Sbst.: 0.0304 g Pt.

$[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3]_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.52.

Das ätherische Filtrat vom quaternären Bromid gibt, wenn man es mit verdünnter Säure ausschüttelt, nur Spuren unveränderter Ausgangsbasis an diese ab. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und Verjagen des Äthers erhält man einen farblosen, flüssigen Rückstand, der nur ganz schwach bromhaltig ist und beim Destillieren im Vakuum neben wenigen Tropfen, die bei 180–185° (17 mm) übergehen, bei 187–189° bromfrei überdestilliert und reines Phenylpropyl-methyl-cyanamid darstellt.

0.1765 g Sbst.: 0.4926 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. Ber. C 75.86, H 8.04.

Gef. » 76.11, » 8.30.

Die Verbindung besitzt einen sehr schwachen Geruch und ist ebenso schwer verseifbar wie das niedere methylierte Homologe. Um zum Phenylpropyl-methyl-amin zu gelangen, erhitzt man mehrere

¹⁾ Diese Berichte 27, 2309 [1894].

Stunden mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 170°, befreit die etwas braun gefärbte Flüssigkeit von Spuren einer Trübung durch Ausätheru und setzt Alkali in starkem Überschuß zu. Die sekundäre Base siedet unter 17 mm Druck völlig konstant bei 110°, ist farblos und ziemlich geruchlos.

0.1844 g Sbst.: 0.5446 g CO₂, 0.1733 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 750 mm).

C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.NH.CH₃. Ber. C 80.53, H 10.07, N 9.4.

Gef. » 80.54, » 10.43, » 9.5.

Mit Pikrinsäure liefert sie ein öliges Pikrat, mit Platinchlorwasserstoffsäure dagegen ein aus heißem Wasser in schönen, roten Blättchen kristallisierendes Platindoppelsalz vom Schmp. 188°.

0.1448 g Sbst.: 0.0897 g Pt.

(C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.NH.CH₃)₂H₂Cl₆Pt. Ber. Pt 27.54. Gef. Pt 27.41.

Mit Kaliumcyanat setzt sie sich um zu einem erst öligen, beim Abkühlen in Eis schnell erstarrenden Harnstoff, welcher sich in allen Lösungsmitteln leicht löst und auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser zur Lösung in Alkohol und energischem Reiben sich alsbald in feinen Blättchen vom Schmp. 101° abscheidet; dieselbe Verbindung entsteht auch aus Phenylpropyl-methyl-cyanamid bei gelindem Verseifen.

0.1402 g Sbst.: 0.3514 g CO₂, 0.1016 g H₂O.

C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.N(CH₃).CO.NH₂. Ber. C 68.75, H 8.33.

Gef. » 68.35, » 8.80.

Versucht man, durch direkte Einwirkung von Chlor- oder Brompropylbenzol auf Methylamin zum Phenylpropyl-methylamin zu gelangen, so erhält man die Base nur in schlechter Ausbeute und wenig reiner Form, da die Alkylierung hier wie in den meisten analogen Fällen gleich weiterschreitet.

Diäthyl-phenylpropyl-amin, (C₂H₅)₂N.CH₂.CH₂.CH₂.C₆H₅,
und Bromcyan.

Das Diäthyl-phenylpropyl-amin entsteht aus Diäthylamin und Phenylpropyl-bromid unter den beim Diäthyl-phenyläthyl-amin angegebenen Bedingungen in nahezu theoretischer Ausbeute. Es stellt eine unter 22 mm Druck bei 137—139° siedende, farblose und ziemlich geruchlose Flüssigkeit dar, deren Pikrat und Platindoppelsalz beide ölig sind.

0.1730 g Sbst.: 0.5176 g CO₂, 0.1757 g H₂O. — 0.1875 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 748 mm).

C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.N(C₂H₅)₂. Ber. C 81.68, H 11.00, N 7.32.

Gef. » 81.60, » 11.28, » 7.45.

Die Reaktion mit Bromcyan, welche fast ebenso intensiv wie beim Diäthyl-phenyläthyl-amin verläuft, liefert neben kleinen Mengen bromwasserstoffsäurem Salz (ca. 10 % der Ausgangsbasis), die aus der

Reaktionsmasse mit Äther ausgefällt werden können, eine ätherlösliche Flüssigkeit, die beim Fraktionieren 1. in einen bromhaltigen Vorlauf (80—140° unter 16 mm) und 2. in eine fast bromfreie Hauptfraktion (193—194°) zerlegt werden kann. Der nach Phenylpropylbromid stark riechende Vorlauf läßt sich durch Behandlung mit Trimethylamin weiter in seine zwei Bestandteile: $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$ und $(C_2H_5)_3N.CN$ zerlegen. Nach mehrstündigem Erwärmen im Rohr auf 100° wird durch Äther das bei 143° schmelzende Phenylpropyltrimethylammoniumbromid gefällt, während das mit sehr verdünnter Säure ausgeschüttelte ätherische Filtrat beim Fraktionieren das bei 68° (10 mm) siedende Diäthylcyanamid liefert. Sowohl das Bromid wie das diäthylierte Cyanamid entsprechen ca. dem vierten Teil des mit Bromcyan in Reaktion getretenen tertiärenamins.

Die Hauptfraktion, die beim nochmaligen Fraktionieren bei 191—192° (14 mm) bromfrei übergeht und ca. 75 % des mit Bromcyan in Reaktion getretenen Diäthylphenylpropylamins entspricht, erweist sich als reines Phenylpropyläthylcyanamid:

0.1942 g Subst.: 0.5422 g CO_2 , 0.1533 g H_2O .

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(C_2H_5).CN$. Ber. C 76.6, H 8.50,
Gef. » 76.2, » 8.77,

und liefert beim Verseifen im Rohr mit Salzsäure bei 160—170° quantitativ das sekundäre Phenylpropyläthylamin, bei dessen direkter Darstellung aus Phenylpropylbromid und Äthylamin man auf dieselben Schwierigkeiten wie beim Phenylpropylmethylamin stößt.

Die Base siedet unter 16 mm Druck bei 118°, ist farblos, besitzt einen nur schwachen Geruch und liefert nur ölige Salze und Derivate.

0.1536 g Subst.: 0.4550 g CO_2 , 0.1517 g H_2O . — 0.1580 g Subst.: 11.85 ccm N (19°, 765 mm).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$. Ber. C 80.98, H 10.43, N 8.59.
Gef. » 80.79, » 10.98, » 8.67.

Dipropylphenylpropylamin, $(C_3H_7)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$,
und Bromcyan.

Das Dipropylphenylpropylamin bildet sich wie die Äthylverbindung in der nahezu theoretischen Ausbeute bei längerem Erwärmen von Phenylpropylbromid mit etwas überschüssigem Dipropylamin. Das durch Alkali in Freiheit gesetzte Gemenge von unverändertem Dipropylamin und der neuen Base wird erst bei gewöhnlichem Druck destilliert; dann wird, nachdem das Dipropylamin übergegangen ist, die Destillation in Vakuum fortgesetzt.

Das Dipropylphenylpropylamin siedet unter 17 mm Druck bei 158—160° und ist, wie die Methyl- und Äthylverbindung, farblos und ziemlich geruchlos.

0.1919 g Sbst.: 0.5789 g CO₂, 0.2019 g H₂O. — 0.1734 g Sbst.: 10.1 ccm N (22°, 750 mm).

C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.N(C₂H₇)₂. Ber. C 82.19, H 11.42, N 6.39.
Gef. » 82.27, » 11.68, » 6.55.

Das Pikrat der Base ist ölig, das Platindoppelsalz fällt erst auch als Öl aus, erstarrt aber nach mehreren Tagen zu einer roten Krystallmasse, die bei 91—93° schmilzt.

0.1475 g Sbst.: 0.0338 g Pt.
Ber. Pt 23.0. Gef. Pt 22.9.

Nach der Umsetzung mit Bromcyan, die auch sehr energisch verläuft, erhält man auf Zusatz von Äther zur Reaktionsmasse nur eine ganz geringe Abscheidung; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine stark bromhaltige Flüssigkeit, die außer dem Geruch des Phenylpropyl-bromids noch deutlich den süßlicheren Geruch des Propylbromids zeigt. Das letztere verflüchtigt sich im Vakuum, und man erhält beim Destillieren unter 14 mm Druck einen aus Dipropyl-cyanamid und Phenylpropyl-bromid bestehenden, recht bedeutenden Vorlauf (100—150°) und bei 190—195° das Phenylpropyl-propyl-cyanamid. Die Trennung der Bestandteile des Vorlaufs, die in ihrer Menge etwa 35% der Ausgangsbasis entsprechen, wurde wie bei der Äthylverbindung bewerkstelligt. Das Phenylpropyl-propyl-cyanamid, welches den übrigen 65% entspricht, geht bei nochmaligem Destillieren unter 16 mm Druck völlig konstant bei 200° über:

0.1742 g Sbst.: 0.4923 g CO₂, 0.1447 g H₂O.
C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.N(C₂H₇).CN. Ber. C 77.22, H 8.91.
Gef. » 77.07, » 9.23.

und liefert beim Verseifen mit Salzsäure im Rohr das unter 17 mm Druck bei 134° siedende, farb- und geruchlose Phenylpropyl-propyl-amin.

0.1530 g Sbst.: 0.4553 g CO₂, 0.1527 g H₂O. — 0.1750 g Sbst.: 12.7 ccm (25°, 752 mm).

C₆H₅.(CH₂)₃.NH.C₃H₇. Ber. C 81.35, H 10.73, N 7.92.
Gef. » 81.15, » 11.08, » 8.01.

Das Platindoppelsalz dieses letzteren ist ein rotes Öl; das Pikrat dagegen scheidet sich aus Alkohol-Äther beim Stehen allmählich in glänzenden, orangegelben Kryställchen vom Schmp. 97° ab.

0.1278 g Sbst.: 15.2 ccm N (17°, 761 mm).

Ber. N 13.80. Gef. N 13.82.

Aus den oben mitgeteilten Zahlen ersieht man, daß trotz der Angliederung des ganzen Phenylrestes an das Propylradikal, dessen Haftfestigkeit am Stickstoff dadurch nur so wenig erhöht wird, daß immer

noch auf je zwei Moleküle Propylbromid, die abgespalten werden, etwas mehr wie 1 Mol. abgespaltenes Phenylpropyl-bromid entfällt. Wie sich die Verhältnisse bei noch höhermolekularen Resten, $C_6H_5.(CH_2)_x$, gestalten werden, wird sich unschwer feststellen lassen, nachdem durch die kürzlich von mir publizierten Versuche¹⁾ die Möglichkeit einer Synthese der entsprechenden Amine, $C_6H_5.(CH_2)_x.NR_2$, gegeben worden ist.

495. J. v. Braun: Über cyclische Sulfide.

(II. Mitteilung.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. November 1910.)

In einer vor kurzem in Gemeinschaft mit A. Trümpler ausgeführten Untersuchung²⁾ habe ich gezeigt, daß aus 1.4-Dijodbutan, $J.(CH_2)_4.J$, mit Kaliumsulfid fast quantitativ Tetrahydro-thiophen, $(CH_2)_4 > S$, entsteht, während 1.5-Dijodpentan vorwiegend eine höhermolekulare, noch etwas jodhaltige Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung $[(CH_2)_5.S]_x$ liefert und nur untergeordnet in ein monomolekulares Sulfid, $C_5H_{10} > S$, übergeht, welches wir als *cyclo*-Pentamethylensulfid, $(CH_2)_5 > S$, auffaßten. In Bezug auf die Konstitution dieses Körpers entstanden nun bei mir Zweifel, nachdem ich vor kurzem gefunden hatte³⁾, daß 1.6-Dijodhexan, $J.(CH_2)_6.J$, mit Basen nicht zu dem sich schwer bildenden Hexamethylenimin-, sondern zum α -Pipicolin-Ring zusammentritt; es mußte nämlich daraufhin auch die Möglichkeit einer Isomerisierung der Pentamethylenkette bei der Reaktion mit Schwefelkalium und für die Verbindung $C_5H_{10} > S$

die Konstitution eines α -Methyl-tetrahydrothiophens, $\begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ | \quad > S \\ CH_2.CH(CH_2) \end{array}$ in

Betracht gezogen werden. Um diese Frage zu entscheiden, unterwarf ich mich der Mühe, eine größere Menge 1.4-Dijod-pentan,



darzustellen. Das daraus mit Schwefelkalium entstehende Sulfid, $C_5H_{10} > S$, erwies sich als unzweifelhaft von dem aus der 1.5-Dijod-Verbindung entstehenden verschieden, so daß an der sechsgliedrigen

¹⁾ Diese Berichte **43**, 2837 [1910].

²⁾ Diese Berichte **43**, 545 [1910].

³⁾ Diese Berichte **43**, 2853 [1910].