

**308. Herman Decker und Paul Becker:
Zur Einwirkung von Formaldehyd auf Phenäthylamin¹⁾.**

(Eingegangen am 23. Juli 1912.)

Durch Einwirkung von Methylal auf Phenäthylamin und seine Derivate haben Pictet und Spengler²⁾ unter Ringschluß Tetrahydroisochinolin-Derivate erhalten. Bei Wiederholung dieser Versuche mit dem Homopiperonylamin erhielten wir aber hauptsächlich eine Base, die ein bei 300° noch nicht schmelzendes und schwer lösliches Chlorhydrat bildet³⁾ und deren vorwiegende Entstehung offenbar die Ursache der untergeordneten Ausbeuten an Ringbase ist. Die Analysen und Eigenschaften lassen diese hochmolekulare Base als Produkt der Einwirkung von mindestens 2 Mol. desamins auf 1 Mol. Formaldehyd erkennen, etwa von dem Typus $R.NH.CH_2.NH.R$. Man könnte nun annehmen, daß hier die Arbeitsbedingungen (Überschuß von Amin im Momente der Einwirkung) eine trimolekulare Reaktion begünstigen, und daß umgekehrt ein Überschuß von Formaldehyd die Ringbildung in den Vordergrund treten lassen würde. Das Resultat der Versuche, die wir in diesem Sinne mit Formaldehyd und Phenyläthylamin anstellten, bestätigte aber obige Annahme nicht: wir erhielten in glatter Ausbeute und großer Reinheit eine Base, die aber bei näherer Untersuchung wider Erwarten als *N*-Dimethylphenäthylamin, $C_6H_5.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$, erkannt wurde.

Die Reaktion nimmt also unter diesen Bedingungen einen ganz anderen Verlauf, und zwar in der Richtung einer einfachen Methylierung, wie dieses durch die Publikationen von Eschweiler und Koeppe⁴⁾ für viele Amine und Diamine allgemein bekannt geworden ist und für technische Prozesse in mehreren Fällen patentiert wurde. Die Identität mit Tetrahydroisochinolin oder dessen Methylierungsprodukten ist schon durch deren um 25° höher liegenden Siedepunkt ausgeschlossen: da die neue Base sofort einheitlich siedet, ist Bildung der vorgenannten Verbindungen selbst in kleinen Mengen nicht wahrscheinlich. Zum Überfluß ist die Konstitution des tertiären Dimethylphenäthylamins durch Überführung in das quartäre Trimethylderivat, das andererseits vom primären Phenäthylamin aus durch Permethylierung gewonnen war, einwandfrei festgestellt worden.

¹⁾ Phenäthylamin = $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$ = β -Phenyläthylamin = ω -Phenäthylamin.

²⁾ B. 44, 2030, 2042 [1911].

³⁾ Auch die Einwirkung schwacher Formaldehydlösungen auf das Amin lieferte dieses Salz.

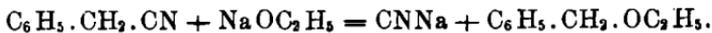
) B. 38, 880 [1905].

Anschließend haben wir auch das noch unbekannte sekundäre N-Monomethyl-phenäthylamin nach einer Methode gewonnen, die jede Beimengung der primären oder tertiären Methylierungsstufe vermeidet, und konnten feststellen, daß dieses nun auch bei Behandlung mit einem Überschuß von Formaldehyd nicht etwa Methyl-tetrahydro-isochinolin gibt, sondern ebenfalls glatt in Dimethyl-phenäthylamin übergeht.

Obige Beispiele zeigen wieder einmal die Vielseitigkeit der Wirkungsweise des Formaldehyds je nach den innegehaltenen Versuchsbedingungen.

Zur Darstellung von Phenäthylamin, $C_6H_5.(CH_2)_2.NH_2$, wurde käufliches Benzylcyanid (sowohl reines, als auch technisches) mittels Natrium und absolutem Alkohol in der Siedehitze reduziert, das gebildete Amin mit Wasserdampf übergetrieben und mit Salzsäure eingedampft. Die Durchschnittsausbeute an rohem Chlorhydrat betrug aus sieben, mit 25—100 g technischem Benzylcyanid durchgeführten Versuchen 29.2 %, die Ausbeute aus reinem Benzylcyanid 36.4 % der berechneten Menge. Auf freies Amin berechnet, beträgt die Ausbeute, da das röhre Chlorhydrat einen durchschnittlichen Reingehalt von 80 % hat, 23.6 % bzw. 29.2 %. Eine Erhöhung der Menge des Natriums über vier Atome hat keine bessere Ausbeute zur Folge.

Die geringe Ausbeute ist nicht auf die Verwandlung von Benzylcyanid in Phenyllessigsäure allein zurückzuführen, sondern auch, nach der großen Menge Cyannatrium, die sich nach dem Abdestillieren desamins in der Flüssigkeit findet, zu urteilen, noch auf eine andere, durch das entstehende Natriumalkoholat bedingte Reaktion, etwa die doppelte Umsetzung unter Bildung von Benzylalkohol bzw. seines Äthyläthers:



Hier sei noch das durch seine blaßgelbe Farbe auffallende

Chlorplatinat des Phenäthylamins

beschrieben, das sich zur Isolierung der Base besser als das leicht lösliche Pikrat¹⁾ eignet.

Platinchlorwasserstoffsäure fällt aus einer alkoholischen, schwach salzsauren Lösung desamins blaßgelbe, seidenglänzende Blättchen, welche in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem mäßig löslich sind. Kaltes Wasser löst das Salz sehr schwer, heißes ziemlich leicht. Schmp. 253—254°.

0.2160 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.2357 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.2203 g Sbst.: 0.0660 g Pt.

¹⁾ Decker und Kropp, B. 42, 1192 [1909].

$C_{16}H_{24}N_2PtCl_6$. Ber. C 29.46, H 3.71, Pt 29.89.
Gef. » 29.76, » 3.78, » 29.97.

N-Trimethyl-phenäthyl-ammoniumjodid,
 $C_6H_5.(CH_2)_2.N(CH_3)_3J$.

In eine Lösung von 3 g Phenäthylamin in 20 ccm absolutem Alkohol werden bei Siedetemperatur nach und nach etwa 9 g Dimethylsulfat eingetragen, wobei die Lösung durch Hinzufügen von Soda neutral gehalten wird. Nach etwa zweistündigem Sieden wird mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdestilliert, zweimal mit Benzol ausgeschüttelt und in der klaren alkalischen Lösung unter Erwärmen festes Jodkalium gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Jodid der quaternären Base in glänzenden, weißen Blättchen aus. Die Ausbeute betrug 5.5 g.

Kaltes Wasser löst das Salz schwer, heißes leicht; aus Essigester, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert, schmilzt es bei 227—230°; etwa 10° höher findet lebhaftere Gasentwicklung statt.

Das Salz hat den Charakter der quaterären aliphatischen Ammoniumsalze; eine Base wird durch Natronlauge nicht abgeschieden.

0.1055 g Sbst. (aus Essigester umkryst., im Vak. getr.): 0.0850 g AgJ.
 $C_{11}H_{18}NJ$. Ber. J 43.61. Gef. J 43.56.

Das Jodid kann durch Schütteln seiner wäßrigen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber in das entsprechende Chlorid übergeführt werden; letzteres ist jedoch derartig zerfließlich, daß sein Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

Platindoppelsalz des Trimethyl-phenäthyl-ammoniums,
 $[C_6H_5.(CH_2)_2.N(CH_3)_3]_2PtCl_6$.

Das Platinat fällt aus einer alkoholischen Lösung des Chlorids als feiner, gelber, krystallinischer Niederschlag aus. In absolutem Alkohol ist es sehr schwer löslich; aus 90-prozentigem Alkohol krystallisiert es in feinen, blaßgelben Nadelchen, die bei raschem Erhitzen scharf bei 250° schmelzen.

0.1569 g Sbst. (im Vakuum über KOH getr.): 0.2076 g CO_2 , 0.0699 g H_2O . — 0.0924 g Sbst.: 0.0247 g Pt.

$C_{22}H_{36}N_2PtCl_6$. Ber. C 35.88, H 4.93, Pt 26.50.
Gef. » 36.09, » 4.98, » 26.83.

N-Dimethyl-phenäthylamin, $C_6H_5.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$.

1 Tl. Phenäthylamin-chlorhydrat wird mit 12 Tln. der käuflichen 40-prozentigen Formaldehydlösung im Schießofen 3 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die dunkelbraune Lösung hinterläßt nach dem Einengen ein rohes, krystallinisches Chlorhydrat, das beim Umkrystallisieren

aus Alkohol und Äther in rein weißen, an der Luft sofort zerfließenden Blättchen ausfällt.

Aus der alkoholischen Lösung dieses Salzes fällt alkoholische Pikrinsäure ein gut krystallisierendes Pikrat, das wir zur Reindarstellung der Base benutzten, indem sie daraus mit verdünntem Ammoniak freigemacht, in Benzol aufgenommen und mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet wurde. Nach Abdampfen des Benzols wurde das zurückbleibende gelbe Öl bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei die Hauptmenge bei 204—206° (Normal-Th. i. D.) und 758 mm Druck als wasserhelles Öl von charakteristischem aromatischen Geruch überging.

0.1197 g Subst.: 0.3535 g CO₂, 0.1084 g H₂O. — 0.1660 g Subst.: 13.2 ccm N (18°, 761 mm).

C₁₀H₁₅N. Ber. C 80.45, H 10.14, N 9.41.
Gef. » 80.54, » 10.13, » 9.16.

Das von den Genfer Chemikern aus Methylal und Phenäthylamin erhaltene Tetrahydro-isochinolin siedet bei 230°¹⁾; der Schmelzpunkt des Platinats ist 233°, der des Pikrats 195° nach übereinstimmenden Angaben von Bamberger und Dieckmann²⁾ sowie Pictet und Spengler; eine Verwechslung ist also, auch abgesehen von den Resultaten der Analyse, nicht gut möglich.

Pikrat des Dimethyl-phenäthylamins, C₆H₅·(CH₂)₂·N(CH₃)₂·C₆H₅·N₃O₇.

5 g salzsaures Amin und 12 ccm 40-prozentiger Formaldehydlösung werden nach dem Erhitzen im Schießofen mit etwa dem gleichen Volumen 95-prozentigen Alkohols verdünnt, heiß mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt und mit einigen Krystallen des Pikrats geimpft. Nach etwa 24 Stunden hatten sich 7.5 g Pikrat in feinen, gelbbraunen Nadelchen abgeschieden, welche bei 131—133° schmolzen. Die eingeengte Mutterlauge schied noch 1.5 g eines weniger reinen Produktes ab. Das Pikrat ist leicht löslich in Alkohol und Benzol; aus Alkohol krystallisiert es in dunkelgelben, ins olivenfarbene spielenden Nadelchen vom Schmp. 133—134°.

0.1288 g Subst. (im Vakuum getr.): 16.7 ccm N (18°, 749 mm).

C₁₆H₁₈N₄O₇. Ber. N 14.84. Gef. N 14.99.

Platinchlorwasserstoffsäure fällt aus einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats das Platinat des Dimethyl-phenäthylamins, das aus Alkohol in orangefarbenen Blättchen krystallisiert und bei 206—208° (korr.) schmilzt.

N-Dimethyl-phenäthylamin und Dimethylsulfat.

Die Permethylierung der tertiären Base mittels Dimethylsulfat wird unter denselben Bedingungen wie die oben beschriebene der primären Base durchgeführt und ergibt das gleiche quaternäre Ammo-

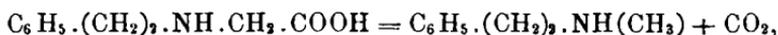
¹⁾ Ferratini, G. 23, II, 410 (232°; b = 763 mm).

²⁾ B. 26, 1205 [1893].

niumjodid. Die Identifikation erfolgte sowohl über das Jodid als auch über das Platinat; in beiden Fällen zeigte sich nach Schmp. (227—230°, bezw. 250°) und Mischprobe völlige Übereinstimmung.

N-Monomethyl-phenäthylamin aus Phenäthyl-glycin.

Bei Gelegenheit einer früheren Arbeit¹⁾ stellten wir fest, daß das als Hydrolyseprodukt des β -Phenyläthyl-amido-malonyl-di-phenyl-diamids gewonnene Phenyläthyl-glycin bezw. dessen Chlorhydrat beim Erhitzen auf Schmelzpunkttemperatur Kohlensäure abspaltet, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



also unter Bildung von *N*-Monomethyl-phenäthylamin.

Zur Feststellung der Natur der entstehenden Base wurde eine Probe des synthetisch¹⁾ aus Chloressigsäure und Phenyläthylamin dargestellten Phenyläthyl-glycins in einem Reagensröhrchen im Paraffinbade so lange auf einige Grade über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, bis keine mit Barythydrat nachweisbare Kohlensäure-Abspaltung mehr stattfand. Der flüssige Rückstand²⁾ wurde mit Salzsäure eingedampft. Das so gewonnene Chlorhydrat des *N*-Methyl-phenäthylamins, $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH(CH_3).HCl$, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther bei 154—156°. Die Darstellungsweise über das Glycin ist jedoch keineswegs ausgiebig, da letzteres nicht glatt entsteht.

Wir haben seitdem die sekundäre Base auch auf andere Weise gewonnen³⁾ und vollkommene Übereinstimmung des salzsauren Salzes mit obigem (Mischprobe usw.) gefunden. Die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Platinat schmolzen bei 225—226° (Mischprobe).

N-Monomethyl-phenäthylamin und Formaldehyd.

Die nach der bei der primären Base gegebenen Vorschrift ausgeführte Methylierung der sekundären Monomethylbase mittels Formaldehyd lieferte als Endprodukt ebenfalls glatt das tertiäre Dimethyl-phenäthylamin, welches über das Pikrat identifiziert wurde (Schmp. 133—134°, Mischprobe).

¹⁾ A. 382, 370 [1911].

²⁾ Das homologe Äthyl-phenäthylamin ist als fester krystallinischer Körper beschrieben (A. 184, 308). Sicherlich handelt es sich um eine Verwechslung mit dem Carbonat, wie dies infolge der Benzollöslichkeit der Carbonate in ähnlichen Fällen wiederholt vorgekommen ist.

³⁾ Worüber wir demnächst berichten werden.

Eine Verwechslung mit dem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Methyl-tetrahydro-isochinolin, dessen Bildung hier nach den Resultaten der Genfer Chemiker möglich wäre, ist ausgeschlossen, da jene Base im Kohlenstoff und Wasserstoff von unserem Analysenbefund um je 1 % abweicht und 25° höher siedet (ihr Pikrat schmilzt erst bei 148—150°). (Ferratini, a. a. O.)

Die Konstanten der verschiedenen Methyl-derivate, die wir jedesmal nach Methoden, welche die Bildung der anderen Methylierungsstufen ausschließen, darstellen konnten, sind folgende:

| | Siedepunkt | Schmelzpunkt | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------|------------------|----------|----------|
| | | Chlorhydr. | Platinat | Pikrat | Jodid |
| primäres Phenäthylamin | 196—198° | 216—218° | 253—254° | 171° | — |
| sekundäres Monomethyl-derivat | — | 156—157° | 225—226° | 141—143° | 113—115° |
| tertiäres Dimethyl-derivat | 204—206° bei 758 mm, T. i. D. | zerfließl. | 206—208° (korr.) | 133—134° | — |
| quaternäres Trimethyl-derivat | — | zerfließl. | 250° | — | 227—230° |

Organ.-chem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule zu Hannover.

304. Felix Ehrlich: Über die Gewinnung von Betainhydrochlorid aus Melasse-Schlempe.

(Eingegangen am 25. Juli 1912.)

Im vorigen Heft dieser Berichte teilt H. Stoltzenberg¹⁾ ein angeblich neues Verfahren zur Gewinnung von Betainhydrochlorid aus Melasseschlempe mit, das »auf dem Verhalten von Betain usw. gegen Chlorwasserstoff und Alkohol« beruht.

Stoltzenberg vergißt in seiner Arbeit zu erwähnen, daß sein »neues« Verfahren nur eine unwesentliche Abänderung einer mir bereits vor 8 Jahren patentierten Darstellungsmethode bildet, die ebenfalls auf das Verhalten von Betain gegen Chlorwasserstoff und Alkohol basiert ist, nur daß diese Agenzien von mir in umgekehrter Reihenfolge zur Anwendung gebracht werden, was aber von entscheidender Bedeutung für die einfache und bequeme Durchführung des Verfahrens und für die Ausbeute an reiner Substanz ist.

¹⁾ B. 45, 2248 [1912].