

Zur Darstellung von Methylendiaminderivaten

von

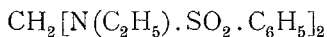
Dr. Richard Kudernatsch.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1901.)

Die in der vorliegenden kurzen Mittheilung beschriebenen Versuche haben kein befriedigendes Ergebnis geliefert. Ich möchte jedoch zwei auffallende Beobachtungen zur Kenntnis der Fachgenossen bringen, da ich von einer Fortsetzung der Arbeit abstehe.

Ich versuchte, zur Darstellung von Derivaten des bisher unbekanntem Methylendiamins die Hinsberg'sche Reaction der Darstellung gemischter secundärer Amine mit Hilfe von Benzolsulfochlorid¹ anzuwenden. Dabei zeigte sich, dass Methylenchlorid mit Benzolsulfonäthylamid gar nicht, mit der Natriumverbindung desselben nur bei vollständigem Abschluss von Wasser oder Alkohol reagiert. In diesem Falle entsteht ein Öl, dessen Reinigung mir indessen nicht gelingen wollte, so dass es nicht analysiert wurde. Jedoch wurde durch qualitative Proben die Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel festgestellt. In Alkali war es unlöslich, so dass mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass die Verbindung



vorlag.

Bei dem Versuche, das Öl durch fractionierte Destillation im Vacuum zu reinigen, wurde bei 12 bis 13 *mm* Druck

¹ Annalen, 265, 178.

zwischen 188 bis 192° das Übergehen eines schwach gelb gefärbten Öls beobachtet, das bei längerem Stehen krystallinisch erstarrte und sich als reines Phenyldisulfid vom Schmelzpunkte 60° erwies. Der Destillationsrückstand war stark verkohlt und gab an Äther nichts ab. Beim Erwärmen mit Lauge trat nur schwacher Amingeruch auf. Demnach wurde durch den Sauerstoff der Sulfo-Gruppe der Rest des Molecüls zerstört.

Die zweite auffällige Beobachtung war, dass bei der Zersetzung des neuen Reactionsproductes durch concentrirte Salzsäure in der wässrigen Lösung statt des erwarteten Diäthylmethyldiamins nur salzsaures Methylamin nachgewiesen werden konnte. Es gieng also die Methylengruppe unter Aufnahme von Wasserstoff in Methyl über.

Experimenteller Theil.

Das zu den Versuchen verwendete Benzolsulfonäthylamid wurde nach Romburgh¹ durch Zusammenbringen von Benzolsulfochlorid mit wässriger Äthylaminlösung dargestellt. Die Natriumverbindung erhielt ich in seidenglänzenden, feinen, verfilzten Nadeln durch Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol und Versetzen der heißen gesättigten Lösung mit einer mäßig verdünnten Lösung des Amids in trockenem Äther. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde rasch abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

In 60 g der Natriumverbindung (2 Molecüle) wurden mit 12 g Methylchlorid (1 Molecül) im Autoclaven durch 2 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Der Inhalt des Gefäßes bestand sodann aus einem dunklen Öl, in dem Kochsalzkrystalle und etwas kohlige Substanz zu erkennen waren.

Die Reactionsmasse wurde nunmehr mit Äther und verdünnter Lauge aufgenommen und die ätherische Lösung so oft mit geringen Mengen Lauge ausgeschüttelt, bis auf Zusatz von Säure aus der letzteren keine Abscheidung von Benzolsulfonäthylamid mehr erfolgte. Dann wurde mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rück-

¹ Recueil des trav. chim., 3, 13.

stand der Vacuumdestillation unterworfen.¹ Unter 12 bis 13 *mm* Druck gieng bei 188 bis 192° ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das beim Stehen erstarrte. Der Krystallkuchen wurde zerrieben und durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von einer geringen Menge flüssig gebliebenen Antheils getrennt, sodann aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle, farblose Rhomboeder, zeigten schließlich den Schmelzpunkt von 60° C., übereinstimmend mit dem des Phenyldisulfids, dessen Siedepunkt nach Krafft und Vorster² unter 15 *mm* Druck bei 191 bis 192° liegt.

Die Analyse bestätigte, dass Phenyldisulfid vorlag.

I. 0·1696 *g* Substanz gaben 0·4072 *g* CO₂ und 0·0788 *g* Wasser.

II. 0·13565 *g* Substanz gaben nach Carius 0·4064 *g* BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	(C ₆ H ₅ S) ₂
C	65·49	—	66·05
H	5·20	—	4·59
S	—	30·06	29·36

Einwirkung von Salzsäure. Beim Zusammenbringen des rohen Öls mit Salzsäure trat ziemlich starke Erwärmung ein. Es wurde aber noch im Einschmelzrohre durch 2 Stunden auf 120 bis 125° erhitzt, sodann die wässrige Schicht abgehoben und eingedampft. Bei starker Concentration schieden sich lange farblose Platten ab, die in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich waren. Daher wurde wiederholt mit unzureichenden Mengen von Platinchlorid versetzt, wobei sich ein Doppelsalz in röthlichgelben feinen Plättchen abschied. Die verschiedenen aufeinander folgenden Fällungen zeigten nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser übereinstimmend den Schmelz- und Zersetzungspunkt 208° (uncorr.).

¹ Die Destillation wurde vorzeitig unterbrochen, da durch plötzlichen Druckfall in der Wasserleitung Wasser in die Vorlage gelangte.

² Berl. Ber., 26, 2815.

Die Analyse ergab, dass Methylaminchloroplatinat vorlag.

0·5378 g Substanz gaben 0·0987 g CO₂, 0·1522 g H₂O und 0·2212 g Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für [CH ₃ ·NH ₂ HCl] ₂ PtCl ₄
C	5·01	5·08
H	3·17	2·54
Pt	41·13	41·31

Ein anderes Platindoppelsalz wurde aus den Mutterlaugen nicht mehr erhalten.

Übrigens haben schon Hinsberg und Strupler¹ beobachtet, dass ein analog zusammengesetzter Körper, das Methyl-*o*-Phenylendiamidodibenzolsulfon, durch Salzsäure tiefgreifend zersetzt wird, wobei sie auch Phenyldisulfid erhielten.

¹ Annalen, 287, 225.