

Ihr Chlorhydrat $C_8H_8N_2 \cdot HCl$ (aus Alkohol in Krystalleu) ergab folgende Werthe:

Berechnet für $C_8H_8N_2Cl$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 56.97	57.20	—	—	»
H 5.34	5.51	—	—	»
N 16.61	—	16.60	—	»
Cl 21.07	—	—	21.28	»

502. S. Gabriel: Geschwefelte Abkömmlinge des Aethylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXXXV.]

(Eingegangen am 12. October.)

Die vorliegenden Notizen sind dazu bestimmt, die Untersuchung zu ergänzen, welche ich vor kurzer Zeit in diesen Berichten (S. 1110 ff.) über denselben Gegenstand publicirt habe.

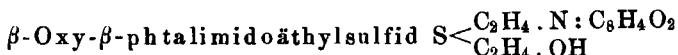
I. Verhalten des Aethylmercaptophthalimids.

Das Aethylmercaptophthalimid $C_8H_2O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ zeigt das Verhalten der Mercaptane: es lässt sich in ihm der Wasserstoff des Sulfhydrils leicht durch Metall ersetzen; aus dem Metallsalze gehen alsdann durch Umsetzung mit organischen Halogenverbindungen complexere Verbindungen hervor, welche statt des Metalls einen organischen Rest enthalten. Bis jetzt sind folgende Halogenverbindungen in der angegebenen Weise benutzt worden:

1. *Bromäthylphthalimid.* Man giebt zu einer lauwarmen Lösung von 11 g Aethylmercaptophthalimid in 25 ccm absoluten Alkohol allmählich eine Auflösung von 1.2 g Natrium in 25 ccm Alkohol und fügt zu der Mischung unter Umschwenken 14 g Bromäthylphthalimid; das Ganze wird $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und nun die Flüssigkeit sammt dem Bodensatz von Bromkalium und dem Krystallbrei, welcher sich bereits während des Erhitzens auszuscheiden begonnen hat, erkalten gelassen. Als dann wird der Krystallbrei filtrirt und mit Alkohol, dann mit heissem Wasser gewaschen. Die Krystalle bestehen aus Diphtalimidoäthylsulfid ($C_8H_4O_2 : N \cdot C_2H_4)_2S$ (Schmp. 128—129°); die Ausbeute beträgt 13 g, d. h. etwa $\frac{2}{3}$ der theoretischen Menge. (Nach dem früheren Verfahren [diese Berichte XXIV, 1113—14] war die Ausbeute fast nur halb so gross.)

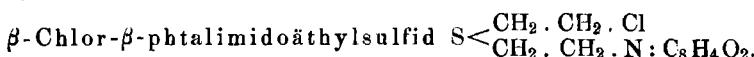
2. *Aethylenchlorhydrin.* Eine Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm Alkohol wird allmählich zu einer Lösung von 20 g Aethylmercapto-

phtalimid in 50 ccm lauwarmem Alkohol gegeben; dann fügt man 10 g (berechnet 8 g) Aethylenchlorhydrin hinzu. Die Mischung trübt sich bald durch ausgeschiedenes Chlornatrium. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen am Rückflusskühler wird der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ein Oel ausscheidet, welches man mit Aether ausschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen dicken, farblosen Syrup (20g) (A), welcher selbst nach längerem Trocknen bei 100° und Verweilen im Exsiccator nicht erstarrte und nicht ohne Zersetzung destillirt werden konnte. Er wurde, da somit die Kriterien der Reinheit fehlten, nicht analysirt; doch unterliegt es keinem Zweifel, dass er aus dem erwarteten



besteht; dies ergibt sich aus den folgenden Umsetzungen:

Das Oel (A) wurde mit etwa dem doppelten Volumen Phosphoroxychlorid in einer Schale auf dem Wasserbade ca. 15 Minuten lang erwärmt, wobei unter Schäumen Chlorwasserstoff entwich. Dann goss man die dickflüssige Masse allmählich in heißes Wasser; es senkte sich eine Oelschicht zu Boden, welche allmählich krystallinisch erstarrte. Die erstarrte Masse wurde in etwa dem gleichen Volumen warmen Eisessigs gelöst; diese Lösung stand beim Erkalten allmählich zu einem Krystallbrei, den man auf Thon strich und alsdann aus wenig heißem Alkohol oder Holzgeist umkrystallisierte. Der Körper bildete nunmehr farblose Nadeln vom Schmp. $76-77^{\circ}$, löste sich leicht auch in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, ferner in siedendem Ligroin, und bestand den Analysen zu folge aus:



Berechnet		Gefunden		
für $C_{12}H_{12}N O_2 S Cl$		I.	II.	III.
C	53.42	53.92	—	— pCt.
H	4.45	4.68	—	— »
S	11.87	—	12.04	— »
Cl	13.17	—	—	12.77 »

Als für die Bereitung der vorstehenden Chlorverbindung gelegentlich ein Phosphoroxychlorid angewandt worden war, welches längere Zeit in einer nicht völlig verschlossenen Flasche gestanden hatte, also viel Phosphorsäure enthielt, entstanden neben der niedrig schmelzenden, leicht in Aether löslichen Chlorverbindung geringe Mengen einer chlorfreien, in Aether schwer oder nicht löslichen Verbindung, welche erst gegen $151-153^{\circ}$ schmolz und aus Eisessig in langen Nadeln anschoss. Zur weiteren Untersuchung reichte die Menge der Substanz nicht aus.

Das dem Chlorkörper entsprechende Bromderivat wird erhalten, wenn man den Syrup (A) mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentabromid auf dem Wasserbade etwa 5 Minuten lang erwärmt, bis das Aufschäumen und die Bromwasserstoffabgabe aufgehört hat. Das Ganze giesst man in Wasser und krystallisiert das abgeschiedene, anfangs ölige, später krystallinisch erstarrte Product zur Reinigung aus siedendem Ligroin um. Man gewinnt auf diese Weise lange Nadeln vom Schmp. 89—90°, welche sich leicht in Essigester, lauem Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Holzgeist lösen.

Sie erwiesen sich bei der Analyse als:



	Berechnet	Gefunden
	für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NSO}_2\text{Br}$	I. II.
S	10.19	9.72 — pCt.
Br	25.48	— 25.79 »

Ueber Versuche, aus dem vorliegenden Chlor- resp. Bromderivat durch Erhitzen mit Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure die Phtalsäure abzuspalten und zur entsprechenden halogenisirten Schwefelbase oder Derivaten derselben zu gelangen, soll später berichtet werden.

II. Oxydation des Diphtalimidoäthylsulfids.

In der früheren Abhandlung ist bereits mitgetheilt worden, dass das genannte Sulfid durch Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1.25 in das entsprechende Sulfoxid verwandelt wird. Zu demselben Resultate führt die Oxydation mit

1. Bromwasser.

3 g Sulfid in 15 ccm heißen Eisessigs werden allmählich mit (etwa 40 ccm) Bromwasser versetzt, bis die Färbung des Halogens nicht mehr verschwindet; dann erhitzt man das Ganze, bis das abgeschiedene wieder in Lösung gegangen ist, und fügt nochmals (etwa 15 ccm) Bromwasser hinzu, bis die gelbrothe Färbung auch in der Wärme bestehen bleibt. Beim Erkalten scheidet sich nun Diphtalimidoäthylsulfoxid ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{..}_2\text{SO}$ (2.6 g) aus in langen Nadeln, welche bei 191° (früher wurde 189° angegeben) schmelzen.

Die Spaltung des Sulfoxides mittelst kochender Salzsäure ist bereits früher (diese Berichte XXIV, 1115—1116) geschildert worden; es hatte sich ergeben, dass die Zerlegung in Phtalsäure und Diamidoäthylsulfoxid ($\text{SO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ nicht glatt erfolgt. Ich habe nunmehr versucht, einige der Nebenproducte zu charakterisiren.

Es wurden 18 g Diphtalimidoäthylsulfoxid mit 250 ccm 20 prozentiger Salzsäure durch dreistündiges Kochen am Rückflusskühler zerlegt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten von der Phtalsäure ab-

filtrirt, auf 15—20 ccm eingedampft, nach dem Erkalten von Neuem filtrirt und auf ca 20 ccm eingedampft. Nunmehr mischte man unter Umrühren 150 ccm heissen, absoluten Alkohols hinzu und liess erkalten. Die trübgewordene Flüssigkeit setzte Krystallnadeln (1.5 g) ab, welche nach zweistündigem Stehen abfiltrirt wurden (Filtrat A).

Diese Krystalle sind nicht einheitlich: sie enthalten Taurin, welches zurückbleibt, wenn man sie mit wenig Wasser befeuchtet; der in Wasser leicht lösliche Anteil enthält salzsaures Diamidoäthyldisulfoxid, welches in einem reineren, allerdings noch nicht reinem Zustande bei der in voriger Abhandlung geschilderten Operation erhalten worden ist. Da nun eine völlige Isolirung dieses Chlorhydrates von Taurin angesichts der geringen Menge kaum ausführbar erschien, so wurde das unreine salzsaure Salz mit 1 procentiger Pikrinsäure (150 cc) übergossen, welche mit Taurin keine Fällung gibt; dagegen fällt pikrinsaures Diamidoäthylsulfoxid $\text{SO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ als gelbes, aus derben Nadelchen bestehendes Krystallpulver aus, welches von circa 190° ab sintert und sich gegen 200° unter Aufschäumen in eine schwarze Flüssigkeit verwandelt:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_{15}\text{S}$	I.	II.	III.
C	32.32	32.08	—	— pCt.
H	3.03	3.27	—	— »
N	18.86	—	18.76	— »
S	5.39	—	—	5.60 »

Das alkoholische Filtrat (A) versetzte man mit etwa dem doppelten Volumen Aether in einem Kolben, worauf sich eine Oelschicht (B) zu Boden senkte. Am nächsten Tage wurde die aetherisch-alkoholische, über der Oelschicht stehende Flüssigkeit abgegossen und auf dem Wasserbade völlig eingedampft, wobei ein schwarzer Syrup verblieb, in welchem Salmiak nachgewiesen werden konnte.

Die Oelschicht (B) wurde mit Wasser, in welchem sie leicht löslich, aus dem Kolben gespült, auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen eingedampft und über Schwefelsäure gestellt, worauf sie allmählich zu einem radialfaserigen Krystallkuchen gestand; letzteren verrieb man mit sehr wenig Eisessig und strich den Brei auf Thonplatten, die alsdann über Nacht im Exsiccator verblieben. Auf diese Weise wurden lange, fast farblose Krystalle (ca. 1.4 g) erhalten, welche wesentlich aus salzsaurem Thioäthylamin $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ ¹⁾ bestanden, denn es wurden daraus folgende Verbindungen gewonnen:

1. mit Pikrinsäure ein Pikrat in langen, flachen Prismen, welche von 190° ab sintern und gegen 213° sich unter starkem Schäu-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1114.

men in eine schwarze Flüssigkeit verwandeln; die Analysen ergaben: für S ($C_2H_4NH_2)_2$ 2 $C_6H_3N_3O_7$:

berechnet: 5.54; gefunden: 5.10; 5.02 pCt.

Das Pikrat des Thioäthylamins schmilzt nach der früheren Angabe (S. 1114) in der That bei 212°.

2. mit Platinchlorid ein Chlorplatinat in orangegelben, zackigen Nadeln:

Berechnet für		Gefunden	
S ($C_2H_4NH_2)_2$	H_2PtCl_6	I.	II.
Pt	36.67	37.00	36.74

3. mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein Benzoylderivat, welches aus Essigester in Schuppen anschoss, die gegen 106° erweichten und zwischen 109—110° schmolzen; das Benzoylderivat des Thioäthylamins soll nach der älteren Angabe (l. c.) zwischen 107—108° schmelzen; auf diese Verbindung stimmen auch annähernd die Analysen:

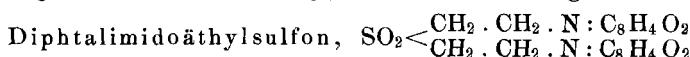
Berechnet		Gefunden	
für S ($C_2H_4NHCO C_6H_5)_2$		I.	II.
C	65.85	65.07	— pCt.
H	6.10	6.24	— »
S	9.76	—	9.63 »

Aus dem Vorangehenden erhellt also, dass die Einwirkung der Salzsäure auf Diphtalimidoäthylsulfoxid ziemlich complex verläuft, da neben dem erwarteten Diamidoäthylsulfoxid noch Taurin, Ammoniak und Thioäthylamin nachgewiesen werden konnten. Es scheint demnach, dass ein Theil des Sulfoxids seinen Sauerstoff abgibt und dadurch einen zweiten Theil zu einfacheren Verbindungen oxydirt; eine weitere Oxydation dieses zweiten Theils zu dem entsprechenden Diamidoäthylsulfon scheint nicht stattzufinden.

Man kann aber die letztgenannte Base auf folgendem Wege gewinnen.

2. Chromsäure.

Wenn man 6 g Diphtalimidoäthylsulfid in einem Gemisch von 60 ccm Eisessig und 6 ccm Wasser auf dem Wasserbade löst und dann 5 g Chromsäure hinzufügt, so scheiden sich während des Erhitzens farblose, wasserklare Säulen aus; nach etwa 1/4 Stunde lässt man erkalten und wäscht die Krystalle (6 g) mit Alkohol aus. Sie erweichen gegen 250°, schmelzen bei 255—256°, lösen sich sehr schwer in den üblichen Lösungsmitteln, wenig in siedendem Eisessig und lassen sich aus heißem Nitrobenzol umkristallisiren. Die Verbindung ist, wie aus der Analyse und den Umsetzungen zu ersehen,



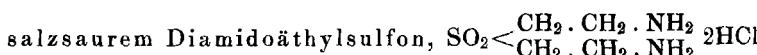
Ber. für $C_{20}H_{16}N_2SO_6$	Gefunden
S 7.77	7.52 pCt.

Dieselbe Verbindung kann man auch bereiten, indem man eine Lösung des Sulfids in 50 prozentiger heißer Essigsäure mit Kaliumpermanganat versetzt; diese Methode ist aber unbequemer, da das Sulfon von den mitausgeschiedenen Manganoxyden durch Lösen in Eisessig oder Nitrobenzol getrennt werden muss.

Erwärmst man das Sulfon (3 g) mit 20 ccm Alkohol und 3 ccm 33 prozentiger Kalilauge, so geht es nach wenigen Minuten in Lösung; letztere wird mit heißem Wasser verdünnt und mit etwa 3 ccm concentrirter Salzsäure angesäuert, wonach sich beim Erkalten farblose, flache Nadeln abscheiden. Sie lösen sich leicht in Ammoniak und in kochendem Wasser und bestehen aus der Aethylsulfondiphtalaminsäure, $\text{SO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$, wie die Analyse des Silbersalzes zeigt; letzteres fällt aus einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat als schleimiger Brei, der beim Kochen in ein krystallinisches Pulver übergeht:

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SO}_8\text{Ag}_2$	Gefunden
Ag 32.63	32.60 pCt.

Wird die Aminsäure entweder mit 4 Theilen Salzsäure 1 Stunde lang gekocht oder auch in heißer, wässriger Lösung mit Salzsäure versetzt und eingedampft, so wird sie grösstentheils in Phtalsäure und Diamidoäthylsulfon zerlegt, zum kleineren Theil unter Wasserabspaltung in die Diphtalimidoäthylsulfonverbindung zurückverwandelt. Die salzaure, erkaltete Flüssigkeit liefert nach dem Filtern und Eindampfen eine farblose Krystallkruste, welche man durch Umkrystallisiren aus siedendem, etwa 80 prozentigem Alkohol in glänzenden Nadeln gewinnt. Sie erweichen oberhalb 210° , schmelzen zwischen 220 — 230° (z. B. 228° bei langsamem, 223° bei schnellem Erhitzen), sind leicht löslich in Wasser und bestehen aus



Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$	Gefunden		
	I.	II.	III.
Cl 31.56	31.21	31.26	— pCt.
S 14.22	—	—	14.29 »

Mit 33-prozentiger Kalilauge übergossen, liefert das Chlorhydrat eine klare Lösung; die freie Base scheidet sich erst und zwar in Oeltröpfchen ab, wenn man zu jener Lösung noch festes Kali hinzufügt.

Das Chlorplatinat der Sulfonbase, $\text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, ist ziemlich schwer löslich und krystallisiert in orangerothen, gestreckten, 6-seitigen Tafeln:

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt 34.58	35.21 34.68 pCt.

201*

Das Pikrat, $\text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, krystallisiert aus einer erkaltenden Lösung in langen Nadeln, welche oberhalb 170° erweichen und bei circa 185° schmelzen:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}$	Gefunden
S 5.25	5.71 pCt.

503. S. Gabriel: Ueber die Darstellung primärer Amine mittelst Phtalimidkaliums.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXXVI.]
(Eingegangen am 12. October.)

Das Verfahren zur Umwandlung organischer Haloüdderivate in primäre Amine, welches vor 3 Jahren in diesen Berichten¹⁾ mitgetheilt worden ist, hat sich seitdem in zahlreichen Fällen bewährt. Das Phtalimidkalium ist bis jetzt erfolgreich mit folgenden Halogenverbindungen in Wechselwirkung gebracht worden:

1. Halogenisirte Kohlenwasserstoffe: Methyljodid^{1a)}, Methylenjodid²⁾, Aethyljodid^{1a)}, Aethylenbromid^{1) 3) 4)}, Aethylenchlorobromid^{3) 5)}, Aethylenchlorid^{3) 5)}, Allylbromid²⁾, Trimethylenchlorobromid⁵⁾, Trimethylenbromid⁶⁾, *i*-Butylbromid²⁾, *i*-Amylbromid²⁾, Benzylchlorid¹⁾, *o*-⁷⁾ und *m*-⁸⁾ Xylylbromid, Styrylbromid⁹⁾, Mesitylbromid¹⁰⁾, *o*-⁷⁾ und *m*-⁸⁾ Xylylenbromid.

2. Halogenisirte Nitrokohlenwasserstoffe: *o*-¹⁾, *m*-¹¹⁾ und *p*-¹²⁾ Nitrobenzylchlorid, Pikrylchlorid¹³⁾.

3. Halogenisirte Nitrile: Brom-¹⁴⁾ und Chlorbutyronitril^{14) 15)}, *o*-Cyanbenzylchlorid¹⁾.

4. Halogenisirte Alkohole bezw. Phenoläther: Dichlorhydrin^{16a)}, β -Bromphenetol^{13) 17)}, β -Bromäthylkresoläther¹⁷⁾, γ -Brompropylphenoläther¹⁸⁾.

5. Halogenisirte Ketone: Chloraceton¹⁶⁾, Bromacetophenon und dessen Nitroproduct¹³⁾, Brompropiophenon¹³⁾, Desylbromid²⁾.

6. Halogenisirter Ester: Chloressigester^{16) 19)}.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte XX, 2224.

^{1a)} Gräbe und Pictet, ebend. XVII, 1174.

²⁾ A. Neumann, ebend. XXI, 994.

³⁾ S. Gabriel, ebend. XXI, 566.

⁴⁾ S. Gabriel, ebend. XXII, 1137.

⁵⁾ O. Seitz, ebend. XXIV, 2624.

⁶⁾ S. Gabriel und Weiner, ebend. XXI, 2684.

⁷⁾ H. Strassmann, ebend. XXI, 576.