

413. A. Michaelis und W. Jacobi: Ueber die Thionylamine ungesättigter Basen und über Thionylphenylpropylamin¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Durch den Einen von uns ist kürzlich das Verhalten des Thionylchlorids gegen primäre Amine verschiedener Art festgestellt²⁾. Es fehlten jedoch noch Erfahrungen über das Verhalten der Amine mit ungesättigten Radicalen gegen das genannte Chlorid. Wir haben nun in dieser Richtung Untersuchungen ausgeführt und dabei zunächst die Reactionsfähigkeit des Allylamins und des Butylallylmethylcarbinamins studirt, sowie aus unten anzugebenden Gründen ein Thionylphenylpropylamin dargestellt.

1. Thionylchlorid und Allylamin.

Gemäss der allgemeinen Darstellungsmethode der Thionylamine der aliphatischen Reihe wurden 3 Mol. reines (aus Senföl nach der Methode von A. W. v. Hofmann erhaltenes) Allylamin in wasserfreiem Aether gelöst und unter Eiskühlung 1 Mol. mit Aether verdünntes Thionylchlorid hinzugefügt. Es schied sich sofort ein weisser bald gelb bis gelbbraun werdender Körper aus, von dem nach einiger Zeit abfiltrirt wurde. Das Filtrat hinterliess beim Abdestilliren des Aethers eine bräunliche halbfüssige Masse, welche sich bei 100° auch im luftverdünnten Raum unter heftigen Reactionserscheinungen zersetzte, ohne ein Destillationsproduct zu geben. Auch durch Erhitzen von Thionylchlorid mit in Benzol suspendirtem salzaurem Allylamin oder durch Einwirkung von Thionylanilin auf Allylamin konnte kein Thionylallylamin erhalten werden. In allen Fällen entstand ein Product, das sich schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter lebhafter Reaction zersetzte. Das Allylamin verhält sich also ganz anders gegen Thionylchlorid wie das Propylamin, die entsprechende gesättigte Verbindung, die leicht ein bei 104° unzersetzt siedendes Thionylamin bildet.

2. Thionylchlorid und Butylallylmethylcarbinamin.

Als zweite ungesättigte Base wählten wir das Butylallylmethylcarbinamin, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, weil bei dieser die Amingruppe sehr weit von der doppelten Bindung entfernt ist. Das Butylallylmethylcarbinamin war nach den Angaben von G. Merling³⁾ dargestellt und bildete eine farblose, bei 117—118° siedende, nach Piperidin riechende Flüssigkeit.

¹⁾ Auszug aus einem Theil der Inauguraldissertation des Hrn. Jacobi: Einwirkung von Chlorwasserstoffgas und von Thionylchlorid auf ungesättigte Basen. Rostock 1893.

²⁾ Michaelis, Ann. d. Chem. 274, 173. ³⁾ Ann. d. Chem. 264, 323.

Butallylmethylcarbinthionylamin,
 $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \text{N} : \text{SO}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden drei Mol. der Base und ein Mol. Thionylchlorid in Aetherlösung zusammengebracht, vom sofort ausgeschiedenen salzauren Salz abfiltrirt und das Filtrat destillirt. Nach Entfernung des Aethers ging eine farblose Flüssigkeit über, welche sich als reines Butallylmethylcarbinthionylamin erwies.

Analyse: Ber. Procente: N 9.65, S 22.06.
 Gef. * 9.99, * 21.98.

Die Verbindung bildet eine farblose schwach rauchende Flüssigkeit von süßlich-aromatischem Geruch. Sie siedet bei 156—158° völlig unzersetzt und hat das spec. Gew. 0.9986 bei 15°. Von Wasser wird sie langsam, von Alkali rasch zersetzt.

Das Allylamin, bei dem die NH₂-Gruppe in der Nähe eines Koblenstoffatoms sich befindet, das mit dem folgenden durch doppelte Verbindung vereinigt ist, verhält sich also vollkommen verschieden gegen Thionylchlorid, wie das Butallylmethylcarbinamin, bei welchem, wie schon gesagt, die NH₂-Gruppe von der doppelten Bindung weit entfernt ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier eine allgemeine Beziehung vorliegt, doch sind zur Aufstellung sicherer Schlüsse noch weitere Versuche erforderlich.

Da im Allgemeinen die aromatischen Thionylamine beständiger sind als die aliphatischen, so war es von Interesse, das Verhalten des Phenylallylamins, d. h. des Styrylamins, C₆H₅CH:CH·CH₂·NH₂, gegen Thionylchlorid zu erforschen. Ein solches Amin, das kürzlich von Th. Posner¹⁾ nach der schönen Methode von Gabriel dargestellt worden ist, war jedoch zur Zeit der Ausführung unserer Versuche noch nicht bekannt und auch nach Methoden wie sie zur Darstellung anderer ungesättigter Basen angewandt werden, nicht zu erhalten. Das Zimmtaldehydphenylhydrazon wird z. B. nach Tafel²⁾ durch Natriumamalgam nicht in Phenylallylamin, sondern in Phenylpropylamin übergeführt. Wir haben die Versuche von Tafel wiederholt und können dessen Angaben bestätigen. Da wir auf diese Weise in Besitz grösserer Mengen von Phenylpropylamin gelangt waren, so haben wir auch die Einwirkung des Thionylchlorides auf diese Verbindung untersucht, weil dieselbe in Hinsicht auf das merkwürdige Verhalten des Phenylmethylamins, d. h. des Benzylamins (s. d. folgende Mittheilung) von Interesse war.

Zur Darstellung des Phenylpropylamins verfahren wir in verschiedenen Einzelheiten anders wie Tafel. Da wir auf diese Weise eine gute Ausbeute erhielten, halten wir es für zweckmäßig, unser Verfahren genauer anzugeben.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1856. ²⁾ Diese Berichte 19, 1926 u. 1930.

Darstellung des Phenylpropylamins.

Das Cinnamylidenphenylhydrazon wird leicht durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Zimmtaldehyd und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gewonnen und scheidet sich sofort unter Erwärmung als schwefelgelbes, fein krystallinisches Pulver aus.

Es schmilzt aus heissem Alkohol umkrystallisiert bei 169 — 170° und ist in Aether oder in Wasser völlig unlöslich, in Eisessig und in heissem Alkohol löslich.

Zur Gewinnung des Phenylpropylamins werden am besten 60 g des rohen Hydrazons in 500 ccm Alkohol und 150 ccm Eisessig aufgeschlemmt und bei 40—50° 48 g Natrium in Form von 2 procentigem Amalgam langsam und unter beständigem Röhren (am besten mit Hülfe einer kleinen Turbine) eingetragen. Nachdem die Reduction beendet, destillirt man den Alkohol ab, scheidet durch Natronlauge das Gemenge von Phenylpropylamin und Anilin ab und setzt zu diesem verdünnte Schwefelsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Das freie Anilin wird dann durch Ausschütteln mit Aether entfernt und das Phenylpropylamin aus dem schwefelsauren Salz durch Alkali abgeschieden¹⁾. 100 g Zimmtaldehyd liefern 47 g der reinen Base.

Phenylpropylamin ist eine klare ölige farblose Flüssigkeit, die einen unangenehmen, schwach aromatischen Geruch besitzt und bei 216 — 218° siedet. Sie besitzt das spec. Gew. 0.951 bei 15°, ist in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich, in Wasser fast unlöslich und zieht an der Luft rasch Kohlensäure an, indem sich ein festes krystallinisches Salz bildet. Durch Salzsäuregas fällt in Aetherlösung das seideglänzende, luftbeständige salzaure Salz aus.

Goldchlorid gibt in salzsaurer Lösung der Base einen schön blättrig-krystallinischen Niederschlag, welcher sich jedoch rasch unter Reduction zu Gold zersetzt. Platinchlorid bildet dagegen ein beständiges Doppelsalz, $(C_6H_5CH_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, von blassgelber Farbe. Es ist kleinblättrig-krystallinisch und in Wasser schwer löslich. Umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet, liegt der Schmelzpunkt desselben bei 233°, indem Zersetzung und Schwärzung eintritt.

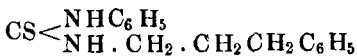
Analyse: Ber. Procente: Pt 28.61.

Gef. » » 28.60, 28.98.

Zur näheren Charakterisirung der Base haben wir noch den Sulfopharnstoff derselben dargestellt. Giebt man gleiche Volume Phenylpropylamin und Phenylsenföl zusammen, so entsteht unter starker Erwärmung ein dickflüssiges klares Oel, aus dessen heißer alkoholischer Lösung sich beim Erkalten schöne Krystalle des

¹⁾ vergl. G. Merling, Ann. d. Chem. 264, 324.

Phenylpropylphenylsulfoharnstoff,



ausscheiden.

Analyse: Ber. Procente: S 11.85.

Gef. » » 11.25, 11.87.

Der Harnstoff ist luftbeständig, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich, und schmilzt bei 95—96°.

Phenylpropylthionylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{SO}$.

Diese Verbindung liess sich am besten durch Einwirkung von Thionylchlorid auf das salzaure Salz erhalten. 10 g Phenylpropylamin wurden in dem fünffachen Volum Benzol gelöst und bis zur Sättigung unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das in Form schneeweißer Nadelchen ausgeschiedene Salz wurde unter Zusatz von mehr Benzol mit 7.5 g (ber. 7.02 g) Thionylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, bis unter Entwicklung von Salzsäure fast völlige Lösung eingetreten war, filtrirt und das Benzol unter 23 mm Druck bei 30° abdestillirt. Der Rückstand wurde mit (bei 50°) siedendem Petroläther ausgeschüttelt und die gelbrothe, vom Bodensatz abgegossene Lösung im Wasserbade unter Einleiten von Wasserstoff vom Petroläther befreit. Es hinterblieb eine braungelbe, klare Flüssigkeit, welche ihrem Verhalten und einer Schwefelbestimmung nach das Thionylphenylpropylamin, gefärbt durch eine geringe Menge einer Verunreinigung, darstellte.

Analyse: Ber. Procente: S 17.70.

Gef. » » 17.86.

Phenylpropylthionylamin besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, ist schwerer als Wasser und wird durch Alkali unter Bildung von Phenylpropylamin und schweflighaarem Salz zersetzt. Es lässt sich weder unter gewöhnlichem noch vermindertem Luftdruck destilliren, sondern zersetzt sich hierbei, ohne Entstehung eines Aldehydes (s. die folgende Mittheilung).

Phenylpropylthionaminsäure, $\text{NH}-\overset{\text{SO}_2\text{H}}{\underset{\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}$

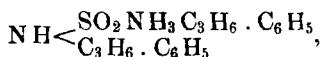
Setzt man zu einer Lösung des Phenylpropylamins in trockenem Aether Schwefeldioxyd, so fällt diese Verbindung als weisses amorphes Pulver aus, das luftbeständig ist und sich in Wasser und Alkohol leicht löst.

Analyse: Ber. Procente: S 16.08.

Gef. » » 15.98, 16.14.

Versetzt man die Lösung der Säure in Alkohol mit der molekularen Menge von Phenylpropylamin, so scheiden sich aus der klaren Lösung nach einiger Zeit schöne glänzende Krystallblättchen aus, die mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, das

phenylpropylthionaminsaure Phenylpropylamin,



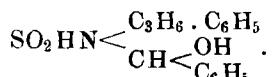
darstellen.

Analyse: Ber. Procente: S 9.48.

Gef. » » 9.63.

Die Verbindung beginnt sich bei 290° zu zersetzen ohne zu schmelzen.

Benzaldehyd - Phenylpropylthionaminsäure,



Fügt man zu der wässrigen Lösung der Phenylpropylthionaminsäure die berechnete Menge Benzaldehyd, so scheidet sich diese Verbindung in schönen quadratischen Blättchen allmählich aus.

Analyse: Ber. Procente: S 10.43.

Gef. » » 10.23, 10.52.

Die Verbindung schmilzt bei $105 - 106^{\circ}$.

Rostock. August 1903.

414. A. Michaelis: Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin und dessen Homologen, sowie über einige Derivate der letzteren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Michaelis und Storbeck¹⁾ haben gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin nicht ein Thionylbenzylamin sondern Benzaldehyd entsteht und dass dementsprechend durch Einwirkung von Thionylanilin auf das genannte Amin Benzylidenanilin gebildet wird.

Es musste nun von Interesse sein, festzustellen, wie sich die Homologen des Benzylamins, also einerseits die isomeren Tolubenzylamine, anderseits die isomeren Phenyläthylamine und Phenylpropylamine, verhalten würden.

Ich habe die Reaction des Thionylanilins mit den genannten Aminen zunächst hinsichtlich des ganzen Vorganges der Reaction speziell am Benzylamin in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. G. Schröter aufzuklären gesucht, während Hr. Linow auf meine Veranlassung die

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 197.