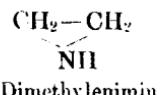
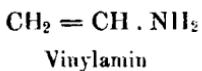


318. **Curtis C. Howard und W. Marekwald:** Zur Constitution des Vinylamins.

[Aus dem II. chem. Univers.-Labor. zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 15. Mai von Hrn. W. Marekwald.)

Aus dem Bromäthylamin,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , hat Gabriel durch Abspaltung von Bromwasserstoff eine interessante Base dargestellt, welche er in Gemeinschaft mit Stelzner<sup>1)</sup> eingehend beschrieben hat. Nach Zusammensetzung und Bildungsweise konnten für die Base zwei Formeln in Betracht kommen:



Da diese Base sich durch ihre ausserordentliche Additionsfähigkeit als eine ungesättigte Verbindung zu charakterisiren schien, so nahm ihr Entdecker keinen Anstand, die erstere Formel für die Verbindung in Anspruch zu nehmen.

Nachdem wir das Trimethylenimin kennen gelernt hatten, über welches wir in der vorstehenden Abhandlung berichtet haben, konnte uns eine weitgehende Analogie zwischen dieser Base und dem Vinylamin nicht entgehen. Zunächst kommen die völlig analogen Bildungsweisen dieser Basen aus  $\gamma$ -Brompropylamin bzw. Bromäthylamin in Betracht. Ferner aber ist nicht zu verkennen, dass auch das Trimethylenimin, obwohl nicht so ausgeprägt, wie das Vinylamin, den Charakter einer ungesättigten Verbindung zeigt. Der leichte Uebergang des Vinylamins in Chloräthylamin durch Salzsäure, in Taurin durch schweflige Säure, in Oxyäthylamin durch Salpetersäure u. a. m. ist daher auch mit der Dimethyleniminformel wohl vereinbar, wenn man annimmt, dass in diesem Dreiring eine sehr hohe Spannung herrscht, welche die leichte Aufspaltbarkeit des Ringes verursacht.

Um nun die Formel der Base  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$  sicher zu stellen, handelte es sich darum, zu prüfen, ob die Verbindung als primäre oder secundäre Base zuverlässig zu charakterisiren wäre. Die Gewinnung einer Nitrosoverbindung aus der Base ist uns nicht gelungen, war auch bei der Unbeständigkeit der Base gegen jegliche Säure nicht zu erwarten. Dagegen lässt sich die Base mit Hülfe der schönen, von Hinsberg<sup>2)</sup> aufgefundenen Methode durch Ueberführung in das Benzolsulfonsäure-derivat sicher als secundäres Amin diagnostizieren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2929.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2963.

**Benzolsulfodimethylenimid,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N : (CH_2)_2$ .**

Wenn man Dimethylenimin mit etwas mehr, als der berechneten Menge Benzolsulfochlorid und überschüssigem Alkali bis zum Verschwinden des Sulfochloridgeruches schüttelt, so bildet sich ein farbloses, schweres Oel, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen völlig reines Benzolsulfodimethylenimid darstellt. Die Verbindung ist, wie schon die Darstellungsweise zeigt, unlöslich in Alkalien und dadurch als Derivat einer Iminkbasse gekennzeichnet. Sie bildet sich durchaus quantitativ und die von der Darstellung herrührende alkalische Lauge giebt beim Ansäuern nicht die Spur einer Fällung.

0.1796 g Sbst.: 0.3483 g  $CO_2$ , 0.0829 g  $H_2O$ .

0.2229 g Sbst.: 15.21 ccm N (14.2°, 751.5 mm).

$C_8H_9NSO_2$ . Ber. C 52.5, H 4.9, N 7.7.

Gef. » 52.9, » 5.1, » 7.6.

***p*-Toluolsulfodimethylenimid.**

Diese in gleicher Weise wie die vorige dargestellte Verbindung wurde fest erhalten. Sie ist in Alkohol leicht, in Wasser kaum, in Ligroin in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich. Aus letzterem Lösungsmittel umkristallisiert, schmilzt sie bei 52°.

0.1681 g Sbst.: 10.43 ccm N (17°, 744.1 mm).

$C_9H_{11}NSO_2$ . Ber. N 7.1. Gef. N 7.2.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist das Vinylamin als Dimethylenimin anzusprechen. Es ist nunmehr die Reihe der Polymethylenimine vom dreigliedrigen bis zum sechsgliedrigen Ringe rein dargestellt. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Siedepunkte und die spezifischen Gewichte der hierhergehörigen Basen zusammengestellt.

	Sdp.	Diff.	Spec. Gew.
Dimethylenimin <sup>1)</sup>	55—56° (756 mm)	7.5°	0.8321 (24°)
Trimethylenimin <sup>2)</sup>	63° (748 mm)	25°	0.8436 (20°/40°)
Pyrrolidin <sup>3)</sup>	87.5—88.5°	18°	0.8520 (22.5°)
Piperidin <sup>4)</sup>	105—107°		0.8814 (0°/40°)

Die spezifischen Gewichte sind wegen der Verschiedenheit der Beobachtungstemperaturen<sup>5)</sup> nicht recht vergleichbar, wohl aber die Siedepunkte. Da ist es nun sehr auffallend, dass in der homologen

<sup>1)</sup> Gabriel und Stelzner, a. a. O.

<sup>2)</sup> Howard und Marekwald (vorausgehende Abhandlung).

<sup>3)</sup> Gabriel, diese Berichte **24**, 3234. Vergl. Petersen, ibid. **21**, 291.

<sup>4)</sup> Ladenburg und Roth, diese Berichte **17**, 513.

<sup>5)</sup> Es wäre sehr wünschenswerth, dass eine Vereinbarung über diesen Gegenstand unter den Fachgenossen herbeigeführt würde.

Reihe die Differenz der Siedetemperaturen zwischen den beiden ersten Gliedern ganz ausserordentlich gering ist. Anscheinend steht diese Abnormalität mit der im Dimethylenring herrschenden Spannung in einem gewissen Zusammenhang. Sie wiederholt sich nämlich bei der homologen Reihe der Polymethylencarbonsäuren in überraschend analoger Weise.

	Sdp.	Diff.
Trimethylencarbonsäure <sup>1)</sup>	182—184°	
Tetramethylencarbonsäure <sup>2)</sup>	191° (720 mm)	8°
Pentamethylencarbonsäure <sup>3)</sup>	214—215°	23.5°
Hexamethylencarbonsäure <sup>4)</sup>	232—233°	18.5°

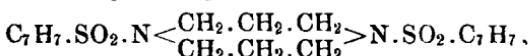
Andere Reihen stehen mit gleicher Vollständigkeit zum Vergleiche nicht zur Verfügung.

---

**314. Curtis C. Howard und W. Marckwald:**  
**Ueber das Bistrimethylendiimin.**

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]  
(Eingegangen am 11. Juli.)

Das Bistrimethylendi-*p*-toluolsulfimid,



hat der Eine von uns<sup>5)</sup> früher beschrieben. Es wurde von Hrn. W. Esch in untergeordneter Menge neben dem als Hauptprodukt erhaltenen *p*-Toluolsulfotrimethylenimid bei der Einwirkung von Trimethylenbromid und Alkali auf *p*-Toluolsulfamid gewonnen. Wir haben versucht, eine ergiebigere Darstellungsweise für diese Verbindung aufzufinden, doch ist uns dies nur in sehr beschränktem Maasse gelungen.

Zu dem Zwecke gingen wir vom Di-*p*-toluolsulfo-trimethylendiimid aus, welches man durch die Einwirkung von *p*-Toluolsulfochlorid auf Trimethylendiamin bei Gegenwart von Alkali in der üblichen Weise leicht erhält. Die Verbindung ist in Alkohol und Benzol in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze leicht löslich und schmilzt bei 148°.

0.3051 g Sbst.: 18.93 ccm N (14.5°, 750.2 mm).

$C_{17}H_{22}N_2S_2O_4$ . Ber. N 7.3. Gef. N 7.3.

---

<sup>1)</sup> Perkin, Journ. chem. soc. **47**, 815. <sup>2)</sup> Derselbe, ibid. **51**, 9.

<sup>3)</sup> Gaertner, Ann. d. Chem. **275**, 340. <sup>4)</sup> Aschan, **271**, 262.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **31**, 3264.