

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° |

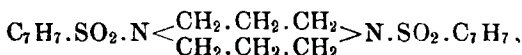
Andere Reihen stehen mit gleicher Vollständigkeit zum Vergleiche nicht zur Verfügung.

#### 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 Hauptproduct 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).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Ber. N 7.3. Gef. N 7.3.

<sup>1)</sup> Perkin, Journ. chem. soc. **47**, 815.

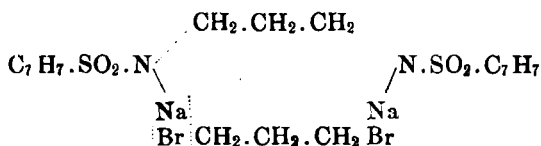
<sup>2)</sup> Derselbe, ibid. **51**, 9.

<sup>3)</sup> Gaertner, Ann. d. Chem. **275**, 340.

<sup>4)</sup> Aschan, **271**, 262.

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

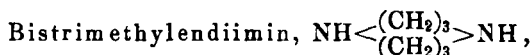
Auf das Natriumsalz dieses Sulfamides sollte Trimethylenbromid so einwirken, dass sich nach dem Schema:



neben Bromnatrium das Bistrimethylendi-*p*-toluolsulfimid bildet. Die Reaction vollzieht sich aber nur zum kleineren Theil in diesem Sinne. Durch complexe Umsetzungen, die wohl auf den Widerstand gegen die Bildung des achtgliedrigen Ringes zurückzuführen sind, werden daneben zähflüssige Producte gebildet, die nicht näher untersucht worden sind.

Das Di-*p*-Toluolsulfotrimethylenamid wird mit der berechneten Menge Alkali in siedendem Alkohol gelöst und nach Zusatz der äquimolekularen Menge Trimethylenbromid bis zum Eintritt der Neutralität (etwa 5 Stunden) gekocht. Dann wird der Alkohol abgedampft und der Rückstand zur Entfernung des Bromides mit Wasser, dem etwas Alkali zur Aufnahme etwa unveränderten Di-*p*-toluolsulfotrimethylenamids zugefügt ist, ausgezogen. Es hinterbleibt ein von Schmierem durchsetzter Krystallbrei, der erst mit Aceton ausgezogen und dann aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält so das Bistrimethylendi-*p*-toluolsulfimid mit den früher beschriebenen Eigenschaften.

Um aus dieser Verbindung das



abzuspalten, wurde sie mit der dreifachen Menge 25-procentiger Salzsäure 3 Stunden auf 180° erhitzt. Die Lösung wurde dann abgedampft, das zurückbleibende Salz mit wenig Wasser aufgenommen und in eine Retorte gespült. In dieser wurde die Lösung mit festem Alkali versetzt und ohne Rücksicht auf abgeschiedenes festes Salz der Destillation unterworfen. Es ging ein wässriges, stark alkalisches Destillat über, aus welchem die Base mit Stangenkali ölig abgeschieden wurde. Dieselbe liess sich durch Erhitzen mit festem Aetzkali auf 110° völlig entwässern und sott dann bei 186—188°. Sie hat schwach ammoniakalischen Geruch, ist farblos und ziemlich dickflüssig, raucht an der Luft und erstarrt in Eis zu einer weissen Krystallmasse, die bei 14—15° schmilzt.

0.2024 g Sbst.: 0.4697 g CO<sub>2</sub>, 0.2208 g H<sub>2</sub>O.

0.1177 g Sbst.: 25.1 ccm N (17.6°, 751.5 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.2, H 12.3, N 24.6.

Gef. » 63.3, » 12.1, » 24.5.

Das Chloroplatinat ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Es schmilzt bei 259° unter Zersetzung.

0.1934 g Sbst.: 0.0721 g Pt.

$C_6H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 37.2. Gef. Pt 37.3.

Das Chloraurat ist sehr schwer in Wasser löslich und zersetzt sich bei 216°.

0.1280 g Sbst.: 0.0634 g Au.

$C_6H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ . Ber. Au 49.7. Gef. Au 49.5.

Das Pikrat fällt in langen, feinen Nadeln aus, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Schmp. 226° unter Zersetzung.

0.1644 g Sbst.: 26.98 ccn N (13.4°, 759.2 mm).

$C_6H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 19.6. Gef. N 19.4.

#### Bis(trimethylen)dibenzoylimid.

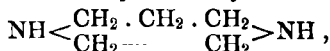
Diese Verbindung wird nach Schotten-Baumann in weissen Krystallen erhalten, die in Wasser nicht, in Alkohol und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich sind. Schmp. 184°.

0.1533 g Sbst.: 0.4210 g  $CO_2$ , 0.0993 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{22}N_2O_2$ . Ber. C 74.5, H 6.8.

Gef. » 74.8, » 7.2.

Die oben citirte frühere Abhandlung über: »Die Darstellung secundärer Amine aus Sulfamiden« hatte der Eine von uns mit der Ankündigung geschlossen: »Auch die Darstellung des Bis(trimethylen)diimins und ähnlicher Homologen des Piperazins ist bereits in Angriff genommen. Ueber die Ergebnisse aller dieser Versuche soll später berichtet werden«. Wir glaubten uns dadurch die ungestörte Bearbeitung dieses eng umgrenzten Gebietes gesichert zu haben und waren daher nicht wenig überrascht, als etwa sechs Monate nach dieser Ankündigung in dem letzthin zur Ausgabe gelangten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> eine Abhandlung von Hrn. Leopold Bleier aus dem chemischen Institut der Universität Breslau erschien, welche die Darstellung des Trimethylen-äthylendiamins,



aus dem Benzolsulfodiäthylendiamid zum Gegenstand hatte. Es liegt uns fern, Hrn. Bleier das Recht bestreiten zu wollen, eine bekannte Verbindung, das Trimethylenäthylendibenzolsulfamid<sup>2)</sup>, nach einer bekannten Methode mit Salzsäure zu spalten. Nur den Anspruch glauben wir im allgemeinen Interesse erheben zu sollen, dass ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1825.

<sup>2)</sup> Diese von Hrn. Bleier für neu gehaltene Verbindung ist bereits in der in unserer früheren Abhandlung citirten Dissertation von A. Magnus-Levy beschrieben.

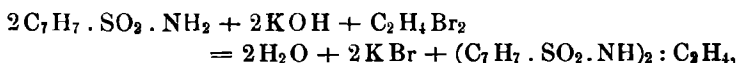
Fachgenosse den anderen davon in Kenntniss setzt, wenn er auf einem kleinen Gebiete, dessen Bearbeitung der letztere angekündigt hat, sich gleichfalls zu bethätigen wünscht.

Im besonderen Falle wäre es dann vermieden worden, dass nahezu die nämliche Untersuchung, mit deren Veröffentlichung uns Hr. Bleier überholt hat, auch von Hrn. W. Esch, und zwar zum Zwecke der Promotion, ausgeführt worden wäre.

Hr. Esch ging aus praktischen Gründen von *p*-Toluolsulfocblorid aus. Dasselbe wurde theils direct durch Behandlung mit Aethylen-diamin und Alkali in das

#### Aethylendi-*p*-toluolsulfamid

umgewandelt, theils wurde es in *p*-Toluolsulfamid übergeführt, welches bei der Einwirkung von Alkali und Aethylenbromid in alkoholischer Lösung bei 100° nach der Gleichung

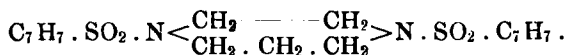


wenn auch wenig glatt<sup>1)</sup>, die in der Ueberschrift genannte Verbindung liefert. Während sie nach ersterem Verfahren sofort rein erhalten wird, muss sie bei Benutzung des anderen Weges noch von unverändertem Sulfamid und von dem als Nebenproduct gebildeten Piperazid getrennt werden. Letzteres geschieht durch Lösen in Alkali, wobei das Piperazid zurückbleibt. Aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, lässt sich das Aethylendi-*p*-toluolsulfamid durch Auskochen mit Wasser, in welchem es unlöslich ist, vom *p*-Toluolsulfamid befreien. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig ist es rein. Es ist in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig schwer, in der Hitze leicht löslich und schmilzt bei 159.5—160.5°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Ber. C 52.2, H 5.4.

Gef. » 52.0, » 5.6.

#### Trimethylen-äthylendi-*p*-toluolsulfimid,



Die Bildung des siebengliedrigen Ringes aus dem Kaliumsalze des Aethylendi-*p*-toluolsulfamides durch Einwirkung von Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung verläuft zwar viel glatter, als diejenige des oben beschriebenen achthgliedrigen Ringes, immerhin treten aber auch hier beträchtliche Mengen von schmierigen Nebenproducten auf, während sich das Piperazid durch die analoge Reaction quantitativ bildet. Die Einwirkung des Trimethylenbromides auf das Kaliumsalz

<sup>1)</sup> Vergl. die citirte Abhandlung von W. Marekwald und Frhr. v. Droste-Huelshoff.

ist nach etwa fünfstündigem Kochen unter Rückfluss beendet. Die alkoholische Lösung wird dann abgedunstet und zur Lösung des Bromkaliums mit Wasser versetzt. Es hinterbleibt ein von Oel durchsetzter Krystallbrei. Derselbe wird in siedendem Benzol gelöst. Beim Erkalten liefert die Lösung weisse Krystalle, welche abgesogen und, um sie von beigemischtem Aethylendi-*p*-toluolsulfamid zu befreien, mit wässrigem Alkali ausgezogen werden. Der unlösliche Rückstand ist nahezu reines Trimethylenäthylendi-*p*-toluolsulfimid. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 150—151°. Sie ist in Alkohol, Benzol, Eisessig in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich.

$C_{19}H_{24}N_2S_2O_4$ . Ber. C 55.9, H 5.9, N 6.9, S 15.7.

Gef. » 55.9, » 5.9, » 7.0, » 15.4.

Aus dieser Verbindung haben wir das Trimethylenäthylendiimin theils durch 2-stündiges Erhitzen mit 25-procentiger Salzsäure auf 165° im Einschlussrohr, theils durch Erhitzen mit Schwefelsäurechlorhydrin abgespalten. Im letzteren Falle verfährt man so, dass die *p*-Toluolsulfoverbindung mit etwas mehr als der berechneten Menge Chlorsulfonsäure in einem Kolben zusammengebracht und unter langsamer Steigerung der Temperatur im Oelbade schliesslich auf 150° erhitzt wird. Man erhält einen klaren, hellgelben Syrup, welcher nach dem Erkalten mit Wasser versetzt wird. Das *p*-Toluolsulfochlorid scheidet sich zunächst ölig ab, wird zum Erstarren gebracht und abgesogen. Aus dem Filtrat wird die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die Base geht mit den Wasserdämpfen nur langsam über. Bei der Darstellung von grösseren Mengen ist es daher bequemer, das Trimethylen-äthylendiimin aus einer sehr stark alkalischen Lösung in einer Glas- oder Kupfer-Retorte direct abzudestilliren. Der Beschreibung der Base, welche Hr. Bleier gegeben hat, haben wir nur hinzuzufügen, dass wir eine Bräunung der Base an der Luft bisher nicht bemerkt haben, und dass der Schmelzpunkt bei 42° liegt. Den Siedepunkt beobachteten wir bei 167° (764 mm).

Die Abhandlung des Hrn. Bleier hat Hr. Ladenburg mit einer Fussnote versehen, in welcher er mittheilt, dass es ihm nicht gelungen sei, aus Aethylendiamin und Propylenbromid das Methylpiperazin darzustellen. Eine ganz analoge Erfahrung hat Hr. Esch gemacht, als er versuchte, aus *p*-Toluolsulfamid mittels Alkali und Propylenbromid das Dimethylpiperazin darzustellen. Die Reaction, welche beim Aethylenbromid glatt verläuft, versagte hier. Uebrigens ist Hr. Esch mit Versuchen beschäftigt, das Methylpiperazin aus dem Propylendi-*p*-toluolsulfamid durch Einwirkung von Alkali und Aethylenbromid zu gewinnen.