

340. V. Coblenz: Ueber einige Selen- und Schwefel- derivate des Aethyl- und Propylamins.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCCXXVIII.]

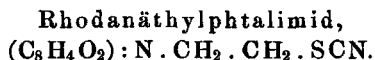
(Eingegangen am 23. Juni.)

Unter Benutzung des Verfahrens, welches vor einiger Zeit ¹⁾ zur Darstellung geschwefelter Abkömmlinge des Propylamins angewandt worden ist, habe ich, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, einige Schwefelderivate des Aethylamins und einige selenhaltige Abkömmlinge der beiden Basen hergestellt.

Die erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden mit.

I. Rhodankalium und Bromäthylphtalimid.

Die Reaction, welche in ähnlicher Weise verläuft, wie Gabriel und Lauer ²⁾ sie bei dem Brompropylphtalimid beobachtet haben, führt zu dem



Zur Darstellung dieser Verbindung werden äquivalente Mengen von Rhodankalium (6 g) und Bromäthylphtalimid (10 g) mit 48 Theilen 98 procentigen Alkohols in einer Druckflasche eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Die vom Bromkalium heiss abfiltrirte Lösung setzt beim Erkalten eine reichliche Menge weisser Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren bei 108° schmelzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	56.89	56.99	—	— pCt.
H	3.45	3.56	—	— „
N	12.06	—	12.21	— „
S	13.80	—	—	13.74 „

Verhalten des Rhodanäthylphtalimids gegen Kali.

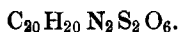
5 g der Rhodanverbindung kochte man mit 10 procentiger Kalilauge, bis eine klare Lösung entstanden war; sie wurde nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt und langsam mit stark verdünnter Salzsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde in heissem Eisessig gelöst und die Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis eine geringe Trübung eintrat.

Es schieden sich nun beim Erkalten weisse, krystallinische Schuppen aus, welche aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 1137.

²⁾ Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 87.

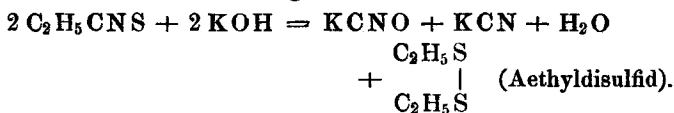
Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 128—130° und die Zusammensetzung:



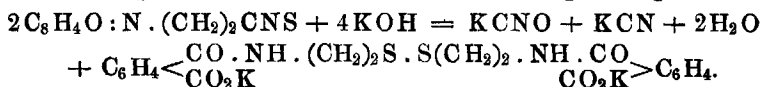
Analysen:

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6$		Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	53.57	53.66	—	—	»
H	4.46	4.60	—	—	
N	6.25	—	6.55	—	»
S	14.28	—	—	14.09	

Durch das Kaliumhydroxyd wird demnach β -Rhodanäthylphtalimid in ähnlicher Weise zersetzt wie Sulfocyanäthyl. Letzteres zerfällt nämlich nach der Gleichung¹⁾:



Im vorliegenden Falle haben wir die Reaktionsgleichung:



Aus diesem Kaliumsalz ist durch die verdünnte Salzsäure die

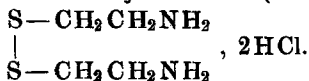
Aethyldisulfiddiphtalaminsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6$, selbst in Freiheit gesetzt worden.

Spaltung der Aethyldisulfiddiphtalaminsäure durch Salzsäure.

10 g der Aminsäure erhitzt man mit 40 ccm concentrirter Salzsäure drei bis vier Stunden auf 180° im Einschlussrohr. Der Rohrinhalt wird mit Wasser behandelt, die von der Phtalsäure abfiltrirte Lösung zur Trockene verdampft und durch Aufnahme des Rückstandes mit ganz wenig kaltem Wasser weitere Antheile von Phtalsäure entfernt. Nachdem man das Filtrat wiederum zur Trockene gebracht hat, wird der Rückstand in 96procentigem kochendem Alkohol gelöst; durch Zusatz von etwas Aether scheiden sich Nadeln aus, welche in absoluten Alkohol fast unlöslich sind und bei 203° schmelzen.

Sie erwiesen sich durch die Analyse als

salzsaures Diamidoäthylsulfid (Dithioäthylamin).



¹⁾ Brüning, Ann. Chem. Pharm. 104, 198.

Ber. für $C_4H_{14}N_2S_2Cl_2$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	21.43	21.03	—	—	pCt.
H	6.25	6.57	—	—	»
N	12.50	—	12.38	—	»
Cl	31.25	—	—	31.07	»

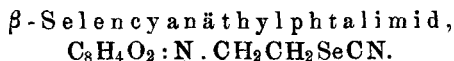
Aus einer concentrirten, wässerigen Lösung des Chlorhydrates wird durch starke Kalilauge die freie Base als Oel abgeschieden; sie löst sich mit Leichtigkeit auf Zusatz von Wasser wieder auf und ist nicht unzersetzt destillirbar. Eine bequemere und ergiebigere Darstellungsweise des salzsauren Dithioäthylamins habe ich vor Kurzem gemeinsam mit S. Gabriel ¹⁾ mitgetheilt.

Vermischt man die Lösung des salzsauren Salzes der Base mit wässeriger Pikrinsäure, so fällt das Pikrat des Dithioäthylamins, $C_4H_{12}N_2S_2 \cdot 2 C_6H_5N_3O_7$, aus, welches aus heissem Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt $198-200^\circ$ anschießt:

Ber. für $C_{16}H_{18}N_6O_{14}S_2$		Gefunden
S	10.77	10.75 pCt.

II. Selencyankalium und Bromäthylphthalimid.

Die Reaction führt, wie erwartet wurde, zu dem



10 g Bromäthylphthalimid und 8 g Selencyankalium werden mit 40 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa dreiviertel Stunden lang erhitzt, wobei sich Bromkalium ausscheidet.

Die hiervon abfiltrirte Lösung giebt beim Erkalten eine weisse Krystallmasse, welche nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren bei $124-125^\circ$ schmilzt und den Analysen zufolge die oben angegebene Zusammensetzung zeigt:

Ber. für $C_{11}H_8O_2N_2Se$		Gefunden		
		I.	II.	
C	47.31	47.56	—	pCt.
H	2.86	2.79	—	»
N	10.03	—	10.10	»

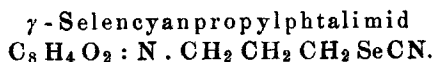
Dieselbe Reaction lässt sich durchführen mit dem von Gabriel und Wiener ²⁾ aus Phtalimidkalium und Trimethylenbromid dargestellten Brompropylphthalimid, wie folgender Versuch lehrt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1124.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2669.

III. Selencyankalium und Brompropylphtalimid.

26 g Brompropylphtalimid und 18 g Selencyankalium werden mit etwa 100 ccm absolutem Alkohol im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die weitere Behandlung erfolgt ebenso, wie zuvor beim Aethylkörper angegeben worden ist. Die reine Verbindung schmilzt bei 102°; bei der Analyse erwies sie sich als



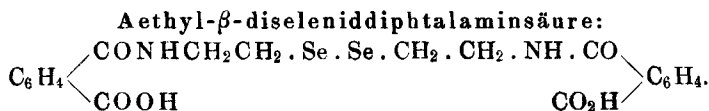
Ber. für $C_{12}H_{10}N_2SeO_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	49.14	48.91	48.88	— pCt.
H	3.42	3.57	3.60	— „
N	9.55	—	—	10.08 „

1. Zerlegung der beiden Selencyanverbindungen durch Kaliumhydrat.

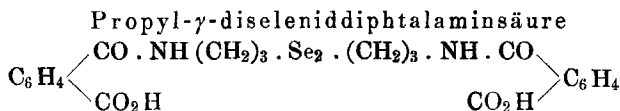
a) Selencyanäthylphtalimid. 5 g Selencyanäthylphtalimid wurden mit 10procentiger Kalilauge gekocht, bis Lösung eingetreten war. Nach dem Erkalten verdünnte man die Lösung auf 100 ccm und fügte allmählich stark verdünnte Salzsäure so lange hinzu, bis ein Niederschlag entstand. Derselbe verdichtete sich zu einer gummiartigen Masse am Boden des Gefässes. Sie wurde ausgewaschen, in wenig heissem Eisessig gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erhitzen zum Sieden klärte sich die Flüssigkeit wieder und schied beim Erkalten weisse Krystalle aus, gemischt mit etwas freiem Selen. Das Product wurde von Neuem in heissem, absolutem Alkohol gelöst und filtrirt. Aus der Lösung schossen gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 118 bis 119° an:

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2Se_2O_6$		Gefunden		
		I.	II.	
C	44.28	44.51	—	pCt.
H	3.69	3.80	—	„
N	5.16	—	5.58	„

Wie ein Blick auf die analytischen Werthe und die unten beschriebene Umsetzung mit Salzsäure erkennen lässt, ist der Process analog demjenigen verlaufen, welchen wir bei dem entsprechenden Schwefelkörper beobachtet haben: die entstandene Verbindung ist also anzusprechen als



b) Selencyanpropylphthalimid lieferte, als man es in derselben Weise behandelte, wie es eben bei der entsprechenden Aethylverbindung angegeben worden ist, einen aus Alkohol gut krystallisirenden Körper, der den Schmelzpunkt 84° zeigte und sich erwies als

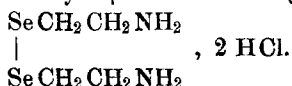


Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{Se}_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	46.32	47.00	— pCt.
H	4.21	4.55	— »
N	4.91	—	4.92 »

2. Spaltung der beiden Diselenide durch Salzsäure.

Der Verlauf der Reaction ist der gleiche wie bei den entsprechenden Disulfiden (s. oben). 10 g der Aethyl- bzw. Propyldiseleniddiphtalaminsäure wurden mit 40 cem concentrirter Salzsäure 3 Stunden lang auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten und Zusatz von kaltem Wasser filtrirte man die Phtalsäure nebst etwas ausgeschiedenem Selen ab und dampfte das Filtrat zur Trockne ein. Das Product wurde in 96procentigem Alkohol gelöst und etwas Aether hinzugefügt. Aus dem Aethylkörper erhielt man auf diese Weise Krystalle vom Schmp. 188° ; sie sind

salzsaures Diamidoäthyl- β -diselenid (Diselenoäthylamin)



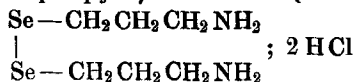
Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Se}_2\text{Cl}_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	15.09	14.81	—	— pCt.
H	4.40	4.50	—	— »
N	8.80	—	8.97	— »
Cl	22.02	—	—	21.92 »

Das Pikrat der Base, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, fällt aus, wenn man eine Lösung des salzsauren Salzes der oben erwähnten Base mit 1 procentiger Pikrinsäurelösung zusammenbringt, und krystallisirt aus Alkohol in schönen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 178° .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{Se}_2$		Gefunden
N	15.92	16.55 pCt.

Aus der Propylverbindung wurde erhalten:

salzsaures Diamidopropyl- γ -diselenid (Diselenopropylamin)



in Krystallen vom Schmp. 170° (aus Alkohol):

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	20.80	20.82	—	— pCt.
H	5.20	5.30	—	— „
N	8.09	—	8.01	— „
Cl	20.23	—	—	19.95 „

Das Pikrat der Base $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Se}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ bildet schöne, orangerothe Krystalle vom Schmelzpunkt 165° :

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{Se}_2$		Gefunden
N	15.33	15.76 pCt.

341. Emil Fischer: Ueber ein neues Isomeres der Schleimsäure und die sogenannte Paraschleimsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Die einbasischen Säuren der Zuckergruppe gehen beim Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin¹⁾ auf $140 - 150^\circ$ zum Theil in stereoisomere Producte über, welche von dem Ausgangsmaterial nur durch die Stellung des Carboxyls an dem benachbarten asymmetrischen Kohlenstoffatom unterschieden sind. Der gleiche Vorgang findet auch bei den zweibasischen Säuren statt.

So entsteht aus der Schleimsäure durch diese Umlagerung ein neues Isomeres, welches Alloschleimsäure genannt werden mag. Dieselbe bildet selbstständige Salze, besitzt die gleiche Structur wie die Schleimsäure und wird durch Erhitzen mit Pyridin auf 140° wieder theilweise in letztere zurückverwandelt.

¹⁾ Statt des früher benutzten Chinolins (diese Berichte XXIII, 800 und 2611) kann man auch eine wässrige Lösung von Pyridin verwenden, wenn die Operation im verschlossenen Gefäße ausgeführt wird. Die Reaction verläuft dann noch etwas glatter und das Verfahren bietet besondere Vortheile bei denjenigen Säuren, welche sich in Chinolin schwer lösen.