

**312. Curtis C. Howard und W. Marckwald:
Ueber Trimethylenimin.**

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

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

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns das *p*-Toluolsulfotrimethylenimid beschrieben, welches Hr. W. Esch durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf *p*-Toluolsulfamid bei Gegenwart von Alkali gewonnen hatte. Wir hatten schon damals angedeutet, dass es durch die üblichen Spaltungsmethoden nicht gelingt, aus diesem Imid das Trimethylenimin $\text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{NH}$ zu gewinnen.

Wird das Trimethylen-*p*-Toluolsulfimid mit 25-procentiger Salzsäure 2 Stunden auf 150° erhitzt, so wird es glatt in *p*-Toluol, Schwefelsäure und γ -Chlorpropylamin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, gespalten, indem sich der Trimethyleniminring unter Aufnahme von Chlorwasserstoff öffnet. Die salzsaure Lösung hinterlässt beim Abdampfen einen fast farblosen Syrup, in welchem das γ -Chlorpropylamin durch das von Lohmann²⁾ beschriebene Chloroplatinat und Pikrat nachgewiesen werden konnte. Wir fanden den Schmelzpunkt des ersteren Salzes bei 219° (unter Zersetzung). Lohmann giebt den Zersetzungspunkt 220° an.

0.1532 g Sbst.: 0.0503 g Pt.

$(\text{C}_3\text{H}_5\text{ClN})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 32.7. Gef. Pt 32.8.

Das Pikrat schmolz bei 138°, Lohmann fand 139°.

Um das *p*-Toluolsulfotrimethylenimid mit Schwefelsäure zu spalten, wurde es mit der vierfachen Menge 25-procentiger Säure vier Stunden auf 170–180° erhitzt. Die entstandene Lösung wurde vom überstehenden Toluol getrennt und zur Entfernung der Schwefelsäure mit Baryumhydroxyd versetzt. Aus dem Filtrat wurde durch Einleiten von Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt und die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft. Als fester Rückstand hinterblieb das Carbonat des γ -Oxypropylamins, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Das Platin- und Gold-Doppelsalz dieser Base sind bereits von Gabriel und Weiner³⁾ beschrieben worden. Wir haben den Angaben dieser Autoren nur hinzuzufügen, dass der Schmelzpunkt des ersteren Salzes bei 199° liegt.

0.1465 g Sbst.: 0.0512 g Pt.

$(\text{C}_3\text{H}_5\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 34.8. Gef. Pt 34.9.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3264.

²⁾ Diese Berichte 24, 2637.

³⁾ Diese Berichte 21, 2672.

Ferner stellten wir das in Wasser und Alkohol schwer lösliche Pikrat dar. Es schmilzt bei 222° unter Zersetzung.

0.1144 g Sbst.: 18.41 ccm N (17.1° , 740.7 mm).

$C_3H_3ON \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 18.4. Gef. N 18.6.

Da diese Versuche gezeigt hatten, dass das Trimethylenimin gegen Säuren nicht hinreichend beständig ist, um es durch diese aus dem Sulfimid abzuspalten, wurde versucht, diese Spaltung durch Alkalien zu erreichen, indessen ohne Erfolg. Dagegen führte die Behandlung des *p*-Toluolsulfotrimethylenimids mit Natrium in siedender alkoholischer, oder besser amyalkoholischer Lösung zu dem gewünschten Ziele. Der nascirende Wasserstoff spaltet unter diesen Bedingungen die Verbindung, wobei das Trimethylenimin fast glatt neben Toluol, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w. entsteht. Dass in der That der Wasserstoff und nicht etwa das Natrium-Alkoholat bezw. -Amylat das wirksame Agens ist, wird dadurch erwiesen, dass das *p*-Toluolsulfotrimethylenimid beim Kochen mit einer concentrirten amyalkoholischen Lösung von Natriumamylat kaum angegriffen wird.

Bei der

Darstellung des Trimethylenimins

in grösseren Mengen muss wegen der Säureempfindlichkeit der Base jede Abscheidung in Form von Salzen möglichst vermieden werden. Wir gelangten daher schliesslich zu folgender Vorschrift, welche die nahezu quantitative Gewinnung der Base gestattet. Das *p*-Toluolsulfotrimethylenimid wird in der 25-fachen Menge von Pyridinbasen befreiten Amyalkohols gelöst und an einem gut wirkenden Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Alsdann wird portionsweise das etwa doppelte Gewicht Natrium eingetragen. Wenn sich dieses gelöst hat, lässt man die Lösung abkühlen und versetzt sie mit so viel Wasser, dass sich das Natriumamylat eben zersetzt. Man erhält dann zwei Flüssigkeitsschichten, eine untere, alkalisch-wässrige und eine obere, welche den grössten Theil des Trimethylenimins in Amyalkohol gelöst enthält. Beide Flüssigkeiten werden getrennt und zunächst die wässrige Lösung aus einer Retorte so lange destillirt, als noch Amyalkohol mit dem Wasser übergeht. Das Destillat wird mit der amyalkoholischen Lösung vereinigt und diese mit soviel verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, bis die Säure nicht mehr neutralisirt wird. Die saure Lösung enthält nunmehr die Base. Sie wird durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether vom aufgelösten Amyalkohol befreit. Der dabei in Lösung gegangene Aether wird durch einen Luftstrom verjagt und alsdann die schwefelsaure Lösung unter Abkühlung zu der in der Retorte verbliebenen, stark alkalischen Lauge gegeben. Dabei scheidet sich die Base grösstentheils als Oel über der Lauge ab,

während sich am Boden der Retorte Natriumsulfat absetzt. Man destillirt nun die wässrige Base ab. Das Destillat wird im Scheidetrichter mit Aetzkali gesättigt, wobei sich die Base noch wasserhaltig abscheidet. Sie wird zunächst mit Aetzkali möglichst vollständig entwässert, dann über Baryumoxyd und schliesslich über Natrium destillirt. Man erhält das Trimethylenimin so völlig rein. Es siedet ganz constant bei 63° (bei 748 mm), raucht an der Luft und riecht stark ammoniakalisch. Das specifische Gewicht wurde zu 0.8436 bei 20.4° bestimmt. Der Nachweis der Reinheit der Base wurde bequemer und zuverlässiger als durch Analysen durch Titration gegen $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator erbracht.

0.1795 g Subst. verbrauchten 30.82 ccm $\frac{1}{10}N-H_2SO_4$.
 Berechnet für C_3H_7N 30.96 » »

Das Trimethylenimin ist in geringer Menge und unreinem Zustande schon früher von Gabriel und Weiner¹⁾ durch Einwirkung von Alkali auf γ -Brompropylamin neben einer zweiten, polymeren Base erhalten worden. Die genannten Autoren nahmen für die von ihnen gewonnene Base, deren Siedepunkt bei $65-80^{\circ}$ gefunden wurde, mit Vorbehalt die Formel des Trimethylenimins in Anspruch. Die Identität ihrer Base mit der unseren ergibt sich mit Sicherheit durch den Vergleich der aus beiden Basen gewonnenen Salze.

Zwei Jahre später haben Ladenburg und Sieber²⁾, ohne von der Untersuchung Gabriel und Weiner's Notiz zu nehmen, eine Verbindung als Trimethylenimin angesprochen, welche sie neben anderen Basen in unreinem Zustande aus den Destillationsproducten des salzsauren Trimethylenendiamins abscheiden konnten. Der Siedepunkt der Base lag bei $66-70^{\circ}$. Die Verfasser haben das Jodwismuth- und das Platinchlorid-Doppelsalz analysirt, geben aber nur den Schmelzpunkt des letzteren Salzes an. Derselbe lag 7° niedriger, als derjenige unseres Chloroplatinates. Immerhin ist es wahrscheinlich, dass auch Ladenburg und Sieber das Trimethylenimin in Händen hatten. Jedenfalls ist erst durch die von uns beschriebene Methode das Trimethylenimin leicht zugänglich gemacht.

Bezüglich des Pikrats, Platin- und Gold-Doppelsalzes der Base können wir auf die Angaben von Gabriel und Weiner verweisen, denen wir nur hinzuzufügen haben, dass das Chloroaurat bei 192° schmilzt. Die Analysen ergaben:

$C_3H_7N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 19.6. Gef. N 19.6.
 $C_3H_7N \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 37.2. Gef. Pt 37.2.
 $C_3H_7N \cdot HAuCl_4$. Ber. Au 49.7. Gef. Au 49.6.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Diese Berichte 23. 2727.

Gegen Säuren ist das Trimethylenimin sehr wenig beständig. Das ergibt sich schon aus den oben erwähnten Spaltungen des Trimethyleniminringes. Aber selbst wenn man die Base mit verdünnter Salzsäure nur erwärmt, tritt bereits die Bildung von γ -Chlorpropylamin ein. Ja beim Abdampfen der neutralen Lösung des salzsauren Trimethylenimins auf dem Wasserbade nimmt die Lösung alkalische Reaction an, indem sich γ -Chlorpropylamin und dessen Zersetzungsproducte bilden. Als wir in Unkenntniss dieser Eigenschaft des Trimethylenimins eine grössere Menge der Base mit Salzsäure abdampften und aus dem zurückbleibenden Salze die Base abschieden, erhielten wir an Stelle des erwarteten Trimethylenimins dasselbe Basengemisch, welches Gabriel und Weiner durch die Einwirkung von Alkali auf γ -Brompropylamin gewonnen hatten. Es bestand also aus Trimethylenimin und einer bei ca. 160° siedenden Base $C_6H_{14}N_2$, deren Constitution noch aufzuklären bleibt, welche aber mit dem in einer folgenden Abhandlung (S. 2038) zu beschreibenden Bistrimethylenimin sicher nicht identisch ist. Endlich erhielten wir noch höher siedende Basen, welche sich aber durch die Inconstanz der Siedetemperatur als complicirte Gemenge erwiesen.

Zur näheren Charakterisirung des Trimethylenimins haben wir noch eine Reihe von Derivaten dargestellt.

as-Trimethylenharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot N : (CH_2)_3$,

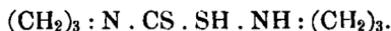
wurde durch Vermischen der in Wasser gelösten Base mit der äquimolekularen Menge Salzsäure und Kaliumcyanat und Eindampfen gewonnen. Die Verbindung krystallisirt in Tafeln aus, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösen und bei 207° schmelzen.

0.1632 g Sbst.: 0.2886 g CO_2 , 0.1194 g H_2O .

$C_4H_8N_2O$. Ber. C 48.0, H 8.0.

Gef. » 48.2, » 8.1.

Trimethylenthiocarbaminsaures Trimethylenimin,



Diese Verbindung bildet sich unter starker Erhitzung, wenn die ätherische Lösung des Trimethylenimins mit Schwefelkohlenstoff versetzt wird. Dabei scheidet sie sich in weissen Krystallen aus, die in Alkohol leicht, in Benzol wenig, in Aether nicht löslich sind und bei 89° schmelzen.

0.1540 g Sbst.: 19.28 ccm N (19.2° , 760.5 mm).

$C_7H_{14}N_2S_2$. Ber. N 14.7. Gef. N. 14.5.

Trimethylenphenylthioharnstoff,

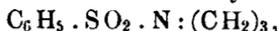


wird durch Zusammenbringen von Phenylsenföl und Trimethylenimin in üblicher Weise gewonnen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Ligroin und lässt sich aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch gut umkrystallisiren. Schmp. 110°.

0.1681 g Sbst.: 20.8 ccm N (14.6°, 752.5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.4.

Benzolsulfotrimethylenimid,



wurde durch Behandeln der wässrigen Lösung unserer Base mit überschüssigem Alkali und Benzolsulfocchlorid dargestellt. Es ist in Wasser und Ligroin in der Kälte wenig, in der Hitze ziemlich, in Alkohol und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 68°.

0.1711 g Sbst.: 11.0 ccm N (19.6°, 754.8 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NSO}_2$. Ber. N 7.1. Gef. N 7.4.

Nitrosotrimethylenimin, $(\text{CH}_2)_3 : \text{N} \cdot \text{NO}$.

Um bei der Darstellung dieser Verbindung die Anwendung von Mineralsäuren zu vermeiden, wurde das Trimethylenimin im gleichen Gewicht Wasser gelöst, mit der äquimolekularen Menge 50-procentiger Essigsäure versetzt und die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt. Diese Lösung wurde zunächst 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann aus einem Oelbade mit abwärts gerichtetem Kühler abdestillirt, so lange noch ein Destillat überging. Das Destillat bestand aus einem homogenen Gemisch von Wasser und der Nitrosoverbindung. Diese wurde aus der wässrigen Lösung durch Pottasche abgeschieden und mit demselben Salze völlig entwässert. Sie siedet dann bei 196—197°. Das Destillat ist eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist.

0.1706 g Sbst.: 48.82 ccm N (17°, 754.5 mm).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 32.6. Gef. N 32.3.