

Ueber einige Anhydrobasen aus Diaminen der Fettreihe:

Von

T. Haga und R. Majima.

A. W. Hofmann hat zuerst die Anhydrobasen aus Diaminen der Fettreihe in der Weise dargestellt, dass die Diacetylverbindungen der Letzteren in einem Strom trocknen Salzsäuregases über den Schmelzpunkt erhitzt wurden¹⁾. Er hat dadurch aus Diacetyläthylendiamin und Diacetyltrimethylendiamin Aethylenäthyldiamin bezw. Trimethylenäthyldiamin gewonnen. Es gelang ihm jedoch nicht, das Letztere im reinen Zustand isolirt zu erhalten; die Existenz desselben wurde nur durch die Bestimmung von Platin und Gold in den Doppelchloriden bewiesen. Er hat ferner keine Bestimmung des Stickstoffs oder des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ausgeführt. Einige Jahre später publicirte A. Ladenburg eine neue Methode zur Gewinnung dieser Anhydrobasen durch trockne Destillation eines Gemisches von salzsaurem Diamin und Natriumacetat. Mit Hilfe dieses Processes stellte er Aethenyldiamin dar, das er Lysidin nannte, auf Grund seines bemerkenswerthen Verhaltens, ein sehr leicht lösliches Harnsäuresalz zu bilden²⁾. Seine Schüler G. Baumann³⁾ und E. Klingenstein⁴⁾ haben

¹⁾ Ber. d. D. ch. G. **21**, 2332 (1833).

²⁾ Ber. d. D. ch. G. **27**, 2952 (1894).

³⁾ Ber. d. D. ch. G. **28**, 1176 (1895).

⁴⁾ Ber. d. D. ch. G. **28**, 1173 (1895).

nachher auf diese Weise Dimethyl- und Methyl-äthyl-Glyoxalidin, sowie Aethyl- und Propyl-Glyoxalidin gewonnen. Dieselbe Methode wurde seitdem durch den Einen von uns, gemeinschaftlich mit C. Harries, auf 2.4-Diaminopentan ausgedehnt, mit genügender Ausbeute an den entsprechenden Anhydrobasen, deren Nitrate sich als leicht krystallisierbar und demgemäss zur Isolirung der Basen besonders geeignet erwiesen⁵⁾. Wir kamen nun auf den Gedanken, dass auch Trimethylenäthyldiamin wahrscheinlich ein gut krystallisirbares Nitrat liefere, sodass es ein bequemes Mittel zur Gewinnung von Trimethylenäthyldiamin in reinem Zustand aus salzsaurem Trimethyldiamin abgeben könnte. Die Ergebnisse unserer Experimente bestätigten diese Erwartung. Die Ausbeute war jedoch nicht so befriedigend wie wir erwarteten, und entsprach nur etwa 50 pCt. der theoretischen; dabei trat Diacetyltrimethyldiamin als hauptsächlichstes Nebenproduct auf. Während im Falle des Glyoxalidins keine Angaben über die entsprechende Diacetylverbindung gemacht wurden, haben G. Baumann und E. Klingenstein die Bildung der Diacetyldiamine bei der Darstellung der Homologen des Glyoxalidins stets beobachtet. Wir bemerkten die interessante Thatsache, dass auch harnsaures Trimethylenäthyldiamin in Wasser auffallenderweise leicht löslich ist. Wir haben ferner die Gewinnung der Anhydrobase aus Tetramethyldiamin mittels der oben angeführten Methode versucht und vermochten dieselbe ebenfalls zu erhalten. Der Ertrag ist leider noch spärlicher, weil Diacetyltetramethyldiamin das Hauptproduct der Reaction bildet. Alle diese Thatsachen machen, wie uns scheint, die Annahme wahrscheinlich, dass bei der Methode Ladenburgs Monoacetyldiamin als Zwischenproduct auftrat, indem ein Theil desselben sich weiter anhydrierte und die heterocyklische Aethenylbase erzeugte, während ein anderer Theil desselben ein additionelles

⁵⁾ Ber. d. D. ch. G. 32 1195 [1899].

Acetylradical aufnahm und Diacetyldiamin bildete. Diese Annahme erklärt den beobachteten Unterschied in der Ausbeute bei Ladenburgs und Hofmanns Methoden. Dass man das Monoacetyldiamin nicht thatsächlich isolieren konnte, ist leicht erklärlich durch die Annahme, dass die Umwandlung dieser Verbindung in die Anhydrobase, beziehungsweise, das Diacetyldiamin sehr schnell erfolgt, und infolgedessen die Menge des Monoacetyldiamins immer sehr klein bleibt. Die Leichtigkeit, mit welcher Monoacetyldiamine in die entsprechenden Anhydrobasen übergehen, nimmt in dem Maasse ab, wie die Zahl der die Aminoradicale trennenden Kohlenstoffatome über zwei zunimmt, während, im Gegentheil, die Bildung der Diacetyldiamine immer mehr begünstigt wird.

Salzsaures Trimethyldiamin, $(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_2, \text{HCl})_2$.

Dieser Körper wurde, nach der Vorschrift von E. Fischer und Koch, durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trimethylenbromid dargestellt¹⁾. Etwa 100 g Bromid lieferten 22 g salzsaures Salz, entsprechend ca. 30 pCt. der theoretisch verlangten Menge. Es schmilzt im Capillarröhrchen bei 243°; dieser Schmelzpunkt blieb völlig constant trotz wiederholtem Abkühlen und Schmelzen. Fischer und Koch geben den Schmelzpunkt des Salzes nicht an. Andere Eigenschaften stimmten mit den Angaben E. Fischer's und Koch's gut überein.

Aethenyltrimethyldiamin (μ -Methyl-tetrahydropyrimidin),



5 g getrocknetes und gepulvertes, salzsaures Trimethyldiamin (1 Mol.) wurde innig gemischt mit 8 g frisch geschmolzenen und gepulverten Natriumacetats (3 Mol.). Das Gemisch wurde zuerst

¹⁾ Ann. d. Chem. 232, 222.

in einer kleinen Retorte im Oelbade bis 240° Badtemperatur, und dann einige Minuten über der directen Flamme erhitzt. Schon im Bade fing der Inhalt der Retorte zu schmelzen an. Einige Cubikcentimeter der klaren Flüssigkeit wurden abdestillirt und darin unter anderen Trimethyldiamin, Essigsäure und Aceton gefunden. Beim Erhitzen über directer Flamme ging eine etwas hellbraun gefärbte Flüssigkeit über. Das Erhitzen wurde nun unterbrochen, und nach völligem Abkühlen der Inhalt der Retorte abermals unter ca. 20 mm Druck über directer Flamme der Destillation unterworfen. Das Destillat war schwach braun gefärbt, und die letzte Portion desselben erstarrte in der Seitenröhre der Retorte. Verschiedene Antheile des Destillats wurden nun vereinigt, in ein wenig Wasser gelöst und mit überschüssiger Natronlauge geschüttelt. Die braun gefärbte, ölige Schicht wurde von der alkalischen Lösung abgetrennt und unter vermindertem Druck (ca. 20 mm) destillirt. Das erste Destillat bestand aus Wasser mit Beimengung von Trimethyldiamin; ca. 5 pCt. der Letzteren liessen sich dadurch zurückgewinnen. Als die Badtemperatur auf ca. 170° stieg, ging eine Flüssigkeit über, welche sofort in der Seitenröhre des Destillirkolbens krystallisirte; daher ist es zweckmässig, die Destillation im Anschütz'schen Kolben vorzunehmen. Gegen 200° Badtemperatur hörte die Destillation auf, aber über 270° erschien eine syrupöse Flüssigkeit, die sofort in der Seitenröhre krystallisirte. Das erste Destillat, welches zwischen 170 — 200° übergang, war eine starke, etwas nach Ammoniak, riechende Base, löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, aber schwieriger in Aether und Benzol. Das Chlorid und Sulfat waren sehr hygroskopisch; das Nitrat krystallisirte in schönen Prismen und war völlig beständig in trocken, aber etwas hygroskopisch in feuchter Luft. Die zwischen 170 — 200° übergehende Fraction lieferte ca. 3 g fast reinen Nitrats, entsprechend etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute. Umkrystallisirt aus Wasser, zeigte es

einen Schmelzpunkt von 109—110°. Die Analyse ergab folgende Zahlen, die mit denen von salpetersaurem Aethenyltrimethylen-diamin gut übereinstimmen.

0.2176 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.1325 g H₂O.—0.1025 g Sbst.: 22.8 ccm N (15°, 762 mm).

C₅H₁₁N₃O₃. Ber. C 37.21, H 6.89, N 26.12.

Gef. » 37.45, » 6.76, » 26.09.

Die freie Base¹) lässt sich aus dem Nitrat mittels concentrirter Natronlauge darstellen. Als das ausgeschiedene Oel zweimal in vacuo fractionirt wurde, lieferte es eine krystallinische Base, die unter 12 mm Druck zwischen 120—126° siedete. Sie wurde zwei Wochen lang über Baryumoxyd gehalten und zeigte dann einen Schmelzpunkt von ca. 72—74°.

0.1003 g Sbst.: 0.2256 g CO₂, 0.0906 g H₂O.—0.1343 g Sbst.: 32.6 ccm N (15.5°, 760.7 mm).

C₅H₁₀N₂. Ber. C 61.12, H 10.27, N 28.61.

Gef. » 61.34, » 10.11, » 28.23.

Oxalat. Dieses Salz wurde in der Weise dargestellt, dass die alkoholische Lösung der Base mit in Alkohol gelöster, wasserfreier Oxalsäure versetzt und dann durch Aether gefällt wurde, wobei das Oxalat sich in schönen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 119° schmolzen, abschied. Es ist hygroskopisch.

0.1109 g Sbst.: 0.1819 g CO₂, 0.0652 g H₂O.—0.1322 g Sbst.: 17 ccm N (15°, 758 mm).

C₇H₁₂O₄N₂. Ber. C 44.63, H 6.43, N 14.92.

Gef. » 44.72, » 6.57, » 14.94.

¹ Es erwies sich als unthunlich, die Chloroformlösung der Aethenylbase mit Kaliumcarbonat oder Natriumsulfat zu trocknen, weil die Base sich beim Verdunsten des Lösungsmittels nicht mehr krystallinisch abscheidet. Eine braune, zähe Masse blieb dabei zurück, aus welcher wohl hygroskopische Krystalle des Chlorides der Aethenylbase erhalten werden konnten, aber nur ein kleiner Bruchtheil der freien Base durch Destillation in vacuo zurückgewonnen wurde. Augenscheinlich fand eine Reaction zwischen der Base und Chloroform statt.

Pikrat. Versetzt man die etwas concentrirte, alkoholische Lösung der Base mit einer ebenfalls concentrirten, alkoholischen Pikrinsäurelösung, so entstehen gelbe, abgeplattete Prismen des Pikrates, welche bei 152° schmelzen und sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser lösen.

0.1414 g Sbst.: 24.7 ccm N (8° , 768 mm).

$C_{11}H_{13}N_5O_7$. Ber. N 21.50. Gef. N 21.22.

Chloroplatinat. Dieses Salz ist in Wasser löslich; es krystallisirt in orange gefärbten, kurzen Prismen, die bei 206 — 207° unter Zersetzung schmelzen.

0.1222 g Sbst.: 0.0391 g Pt.

$C_{10}H_{22}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 32.2. Gef. Pt 32.0.

Harnsäuresalz. Die wässrige Lösung der Base löst eine erhebliche Menge Harnsäure. Von dieser wurde so viel zugesetzt, dass sie sich nicht mehr löste, dann filtrirt und das Filtrat in einem Vacuumexsiccator abgedunstet. Eine weisse, pulvrige Substanz blieb zurück, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in Form von kleinen Octaëdern erhalten wurde. Das Salz ist in weniger als 4 Theilen Wasser löslich.

0.1258 g Sbst.: 33.3 ccm N (13° , 765 mm).

$C_{10}H_{14}N_6O_3$. Ber. N 31.63. Gef. N 31.53.

Diacetyl-trimethylendiamin, $(CH_3)_3(NH.COCH_3)_2$.

Das zweite, bei über 270° Badtemperatur übergehende Destillat wog 0.6 g. Es ist neutral gegen Reagenspapier und löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, die bei 101° schmelzen. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen, übereinstimmend mit denen für Diacetyl-trimethylendiamin:

0.1332 g Sbst.: 0.2610 g CO_2 , 0.1067 g H_2O .—0.1260 g Sbst.: 19.6 ccm N (15° , 746 mm).

$C_7H_{14}O_2N_2$. Ber. C 53.16, H 8.98, N 17.72.

Gef. » 53.44, » 8.86, » 17.78.

H. Strache¹⁾ beschrieb früher diesen Körper und gab den Schmelzpunkt zu 79° an. Um diese grosse Differenz in den Schmelzpunkten aufzuklären, haben wir die Substanz nach der vom genannten Autor benutzten Methode dargestellt, d. h. durch mehrstündiges Kochen von Trimethyldiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Wir haben hierbei eine Substanz erhalten, die im Schmelzpunkt und ihren sonstigen Eigenschaften mit unserem eigenen Präparat vollkommen übereinstimmte. Wir sind daher geneigt anzunehmen, dass die Zahl H. Strache's nicht richtig ist. Möglicherweise dürfte hier ein Druckfehler vorliegen.

Diacetyltrimethyldiamin ist schwach basisch und giebt ein krystallinisches Oxalat, wenn man die alkoholische Lösung mit in Alkohol gelöster, wasserfreier Oxalsäure versetzt und mit Aether fällt. Es krystallisirt in kurzen Nadeln, die bei 126° schmelzen.

0.1555 g Sbst : 0.2490 g CO_2 , 0.0925 g H_2O .—0.1608 g Sbst.:
16.5 ccm N (21° , 750 mm).

$C_7H_{16}N_2O_6$. Ber. C 43.51, H 6.50, N 11.31.

Gef. » 43.67, » 6.61, » 11.46.

Wir haben noch eine Darstellung von Aethenyltrimethyldiamin nach der von Hofmann befolgten Methode ausgeführt, um zu sehen, ob dabei die Ausbeute besser ausfällt, als nach der Methode Ladenburgs.

Diacetyltrimethyldiamin wurde auf 180° erhitzt und durch die geschmolzene Masse trocknes Salzsäuregas drei Stunden lang hindurchgeleitet. Concentrirte Natronlauge wurde dann zum abgekühlten Retorteninhalt zugesetzt und das ausgeschiedene, von der alkalischen Lösung abgetrennte Oel sofort der Destillation unterworfen. Das

¹⁾ Ber. d. D. ch. G., 21, 2365 (1888).

erste Destillat bestand aus Aethenylbasen, deren Ausbeute nach Ueberführung in das Nitrat etwa 30 pCt. der theoretischen betrug. Die Methode ist also gut brauchbar, obschon sie entschieden dem Verfahren Ladenburgs nachsteht. Der letzte Antheil des Destillats enthielt Beimengungen von anderen basischen Substanzen, unter welchen sich ein Körper vorfand, der ein in Alkohol schwer lösliches und bei 141° schmelzendes Oxalat lieferte. Dieser konnte wegen zu geringer Menge leider nicht näher untersucht werden.

Diacetyltetramethyldiamin, $(\text{CH}_2)_4(\text{NH}\cdot\text{COCH}_3)_2$.

Nachdem uns bei einem α,γ -Diamine die Darstellung der Anhydrobasen ohne Schwierigkeit gelungen war, erschien es uns von einigem Interesse, zu untersuchen, ob α,δ -Diamine, z. B. Tetramethyldiamin, bei ähnlicher Behandlung ebenfalls Anhydrobasen erzeugen.

Tetramethyldiamin wurde, nach dem Vorgange Ladenburgs, durch Reduction von Aethylcyanid in alkoholischer Lösung mittels metallischen Natriums dargestellt¹⁾. Das salzsaure Salz dieser Base wurde mit Natriumacetat zum Schmelzen erhitzt, ganz in gleicher Weise, wie bei dem salzsauren Trimethyldiamin angegeben worden ist. Ein klares Destillat, welches ein wenig Diamin enthielt, ging über, und beim Abkühlen traten grosse, krystallinische Streifen an der Wand des Kolbens nahe über der geschmolzenen Masse auf. Als das Erhitzen des Kolbens unter ca. 12 mm Druck über directer Flamme fortgesetzt wurde, destillirte eine syrupöse Flüssigkeit ab, die sofort im Hals der Retorte zu Krystallen erstarrte. Die Letzteren, mit ein wenig Wasser aufgenommen und mit concentrirter Natronlauge behandelt, schieden ein Oel ab, das aber sofort krystallisirte. Die alkalische Lösung wurde abfiltrirt und die Krystalle auf Thon ge-

¹⁾ Ber. d. D. ch. G. 19, 780 (1886).

trocknet. Diese Verbindung ist in Wasser und Alkohol löslich, nicht aber in Aether. Löslich ist sie auch in heissem Chloroform, weniger in kaltem. Aus Wasser umkrystallisirt, erscheint sie in Form kleiner Prismen vom Schmelzpunkt 137° , die gegen Reagenspapier neutral sind. Die Menge betrug ca. 1.1 g. Die Analyse einer einen Tag im Vacuumexsiccator getrockneten Probe bewies, dass Diacetyltetramethylendiamin vorlag.

0.1285 g Subst.: 0.2628 g CO_2 , 0.1031 g H_2O .—0.1415 g Subst.:
19.4 ccm N (11° , 757.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 55.75, H 9.36, N 16.31.

Gef. » 55.78, » 8.98, » 16.22.

Aethenyltetramethylendiamin, $(\text{CH}_2)_4\text{C} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$.

Da die Krystallisation des Aethenyltetramethylendiamins augenscheinlich schwierig ist, während das Diacetyltetramethylendiamin leicht krystallisirt, wurde der Thon, auf welchem das Letztere entwässert worden war, mittels Wasser ausgezogen. Die so erhaltene Lösung wurde in vacuo bei einer Temperatur von $40\text{--}45^{\circ}$ abgedunstet. Der zähe Rückstand wurde mit concentrirter Natronlauge behandelt und das dabei ausgeschiedene Oel in einem kleinen Destillirkolben unter 12 mm Druck destillirt. Zuerst gingen Wasser und Tetramethylendiamin über, dann folgte gegen 220° Badtemperatur ein syrupöse Flüssigkeit, die beim Neutralisiren mit Salzsäure und Zusatz von Goldchlorid ein gut krystallisirtes, salzsaures Golddoppelsalz lieferte. Dieser letztere Körper ist in heissem Wasser löslich, aber weniger in kaltem, und krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 157° liegt.

0.1608 g Subst.: 0.0692 g Au.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$. Ber. Au 43.6. Gef. Au 43.1.

Das salzsaure Platindoppelsalz dieser Base ist in Wasser sehr leicht löslich.

0.0649 g Sbst.: 0.0195 g Pt.

$2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 30.7. Gef. Pt 30.1.

Wir haben ferner eine kleine Menge von freier Aethenylbase isolirt, welche durch die fractionirte Destillation in vacuo direct von Diacetyltetramethyldiamin abgetrennt wurde. Jedoch konnten wir die freie Base wegen der geringen Ausbeute nicht näher studieren. Wir waren dennoch im Stande, das Pikrat darzustellen und eine vollständige Analyse desselben auszuführen, welche eine weitere Bestätigung unserer Ergebnisse lieferte. Das Pikrat ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt aus dem Letzteren in kurzen Prismen, welche bei 138° schmelzen.

0.1031 g Sbst.: 0.1531 g CO_2 , 0.0380 g H_2O .—0.1024 g Sbst.: 17.3 ccm N (16° , 760 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. C 40.99, H 4.30, N 19.98.

Gef. » 40.50, » 4.12, » 19.62.

