

Trotzdem hat der Versuch gezeigt, dass die Imidgruppe bei jener Reaktion intakt bleibt, dass dagegen in der Kohlenstoffkette eine ungesättigte Gruppe entsteht.

Von einer besonderen Neigung des Stickstoffes mit dem in der Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom in Bindung zu treten, kann hier also gewiss keine Rede sein.

Bei dem wasserstoffärmeren Pyridin mögen nun allerdings die Verhältnisse etwas anders liegen. So lange wir aber darüber nichts Bestimmtes wissen und so lange die neue Pyridinformel durch keine entschiedeneren Gründe gestützt wird, als die von Riedel, Bernthsen und Hantzsch vorgebrachten, verdient dieselbe nicht der älteren vorgezogen zu werden.

Bei dieser Untersuchung habe ich mich der eifrigen Beihülfe des Hrn. Dr. Ernst Täuber erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

---

#### 423. Emil Fischer und H. Koch: Ueber Trimethylendiamin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. August.)

Für die Synthese von sauerstoffarmen Körpern der Harnsäuregruppe schien uns das Trimethylendiamin ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein. Wir haben deshalb die noch unbekannt Base aus dem Trimethylenbromid mit Hülfe von alkoholischem Ammoniak dargestellt. Den gleichen Versuch hat ohne Erfolg vor vier Jahren Niederist<sup>1)</sup> angestellt. Er beschreibt eine Reihe von complicirten Produkten, welche bei dieser Reaktion entstehen, hat aber die Bildung der einfachen Verbindung übersehen.

Die Darstellung der Base gelingt sehr leicht in folgender Weise. Ein Gemisch von 1 Gewichtstheil Trimethylenbromid und 8—9 Gewichtstheilen einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung wird in gut verschlossenen Gefässen bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach drei bis vier Tagen ist in der Regel das Bromid verschwunden und die Reaktion beendet. Man erkennt diesen Punkt sehr leicht, indem man eine Probe der Flüssigkeit zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade verdampft und den Rückstand mit Wasser versetzt, wobei er sich klar lösen muss. Die gesammte alkoholische Flüssigkeit wird nun bis zur Trockene verdampft. Der dabei bleibende,

---

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 1880, pag. 838.

schwach gelblich gefärbte Rückstand enthält neben wenig Bromammonium die Hauptmenge des Trimethyldiamins als bromwasserstoffsäures Salz und ausserdem noch die Bromverbindungen complicirt zusammengesetzter Basen, deren Eigenschaften ungefähr den Schilderungen von Niederist entsprechen und für welche wir uns nicht weiter interessirt haben. Zur Isolirung des Trimethyldiamins wird der Salzurückstand in Wasser gelöst, mit überschüssigem Alkali versetzt und die flüchtigen Basen abdestillirt. Die ersten Antheile des Destillats enthalten neben Diamin Ammoniak. Man thut gut, dieselben besonders aufzufangen, dann einige Zeit bis zur Entfernung des Ammoniaks am Rückflusskühler zu kochen und schliesslich die Lösung mit dem Hauptdestillate wieder zu vereinigen. Die Lösung wird jetzt mit Salzsäure neutralisirt und verdampft. Aus der stark concentrirten Lauge scheidet sich beim Aufbewahren über Schwefelsäure das Hydrochlorat des Trimethyldiamins in prachtvollen wasserklaren, schön ausgebildeten Säulen ab. Die Ausbeute an diesem Salz beträgt ungefähr 18 pCt. des angewandten Trimethylenbromids.

Zur Umwandlung in die freie Base wird das feingepulverte Hydrochlorat mit wenig concentrirter Kalilauge übergossen und in das breiartige Gemisch gepulvertes Aetzkali allmählich eingetragen. Dabei scheidet sich die Base zum Theil als Oel ab, welches aber so in die Salzmasse eingebettet ist, dass eine mechanische Trennung bei kleinen Mengen kaum möglich ist. Man thut deshalb gut, das ganze Gemisch aus dem Oelbade zu destilliren, wobei man zuletzt die Temperatur des Bades auf 200° steigert. Das klare Destillat ist ein Gemisch der Base mit Wasser. Versetzt man dasselbe mit festem Aetzkali, so scheidet es sich in eine wässrige und eine ölige Schicht. Die letztere wird abgehoben und zuerst über festem Aetzkali und dann längere Zeit über Baryumoxyd getrocknet und destillirt.

Die entwässerte Base siedet unter einem Druck von 738 mm constant bei 135—136° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

|   | Gefunden | Berechnet<br>für $C_3H_6(NH_2)_2$ |
|---|----------|-----------------------------------|
| C | 48.5     | 48.6 pCt.                         |
| H | 13.6     | 13.5 »                            |

Das Trimethyldiamin ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, welche mit dem Aethylen- und Propyldiamin die grösste Aehnlichkeit zeigt. An feuchter Luft bildet es Nebel. In kohlen-säurehaltiger Luft verwandelt es sich bald in das feste Carbonat. Mit wenig Wasser zusammengebracht, bildet es unter starker Erwärmung ein öliges Gemisch, welches höchst wahrscheinlich Hydrate der Base enthält. Mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es ebenfalls leicht mischbar. Gummi und Kork werden durch die wasserfreie Verbindung sehr rasch angegriffen.

Wie zu erwarten war, verbindet sich die Base mit zwei Aequivalenten Säure. Das Hydrochlorat hat die Zusammensetzung



Zur Analyse diente ein bei 100<sup>0</sup> getrocknetes Präparat:

|    | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-----------|
| C  | 24.7     | 24.5 pCt. |
| H  | 8.2      | 8.16 »    |
| N  | 18.7     | 19.04 »   |
| Cl | 48.5     | 48.3 »    |

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen Säulen mit schiefen Endflächen. In Alkohol ist es selbst in der Hitze schwer löslich und in Aether unlöslich.

Das Hydrobromat hat ganz ähnliche Eigenschaften.

|    | Gefunden | Berechnet<br>für $\text{C}_3\text{H}_6(\text{N H}_2\text{H.Br})_2$ |
|----|----------|--|
| C  | 14.97    | 15.25 pCt.   |
| H  | 5.06     | 5.08 »   |
| N  | 11.9     | 11.86 »  |
| Br | 67.2     | 67.8 »   |

Das neutrale Sulfat und das Nitrat krystallisiren ebenfalls, sind aber in Wasser so leicht löslich, dass sie an feuchter Luft zerfliessen.

Schwerer löslich in Wasser ist das Platinsalz. Dasselbe scheidet sich aus der heissen Lösung in prächtigen hellrothen, glänzenden Prismen aus und hat die Formel:  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{N H}_2)_2\text{H}_2\text{Pt Cl}_6$ .

|    | Gefunden | Berechnet  |
|----|----------|------------|
| Pt | 40.1     | 40.28 pCt. |

Wir beabsichtigen, die Base genauer zu untersuchen und hoffen dabei, besonders durch Einführung von Carbonyl oder Sulfocarbonyl, Produkte zu gewinnen, welche den Kohlenstoff-Stickstoffkern des Alloxans enthalten.

#### 424. E. Froehlich: Ueber Derivate des Pseudocumidins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLVIII.)

(Eingegangen am 6. August.)

Das Pseudocumidin wurde im Jahre 1867 von L. Schaper<sup>1)</sup> durch Nitriren und Amidiren des Pseudocumols dargestellt. Vor etwa zwei Jahren gelang es A. W. Hofmann<sup>2)</sup>, aus dem nach seiner Methode der Atomwanderung durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol resultirenden Basengemisch ein trimethylirtes Anilin

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem., N. F. III, 12.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2895.