

166. A. Ladenburg: Ueber Pentamethylendiamin und Tetramethylendiamin.

(Eingegangen am 26. März.)

Zu der von mir jüngst¹⁾ mitgetheilten Darstellung von Pentamethylendiamin möchte ich hier zunächst einige Nachträge geben, die das Frühere verbessern und vervollständigen, und die ich jetzt, als ich die Base in grösseren Mengen herstellte, gefunden habe.

Durch Reduction des Trimethylencyanürs entsteht, wie ich früher gezeigt habe, neben Ammoniak und Pentamethylendiamin Piperidin, und deshalb enthält auch das rohe Chlorhydrat, wie man es durch Abdampfen der mit Wasserdampf übergetriebenen Base nach Neutralisation mit Salzsäure erhält, stets kleine Mengen von Piperidinchlorhydrat. Wenn man dieses nicht gereinigte Chlorhydrat auf Pentamethylendiamin verarbeitet, so ist die früher angegebene Methode, in der Behandlung mit Kali und Aether bestehend, nicht unpraktisch, weil die Anwesenheit von Piperidin die Löslichkeit des Diamins in Aether erleichtert. Wenn man aber das direct gewonnene Chlorhydrat zunächst durch Waschen mit kaltem, absolutem Alkohol von salzsaurem Piperidin befreit (vergl. diese Berichte XVIII, 3100) und aus dem so gereinigten Chlorhydrat das Pentamethylendiamin darstellen will, so ist der Zusatz von Aether unnütz und selbst hinderlich, da das reine Diamin in Aether fast unlöslich ist. Man übergiesst dann das trockene Chlorhydrat mit concentrirter Kalilauge, fügt festes Stangenkali hinzu, giesst nach einiger Zeit von dem abgeschiedenen Chlorkalium ab und trocknet über Kali. Die letzten dem Chlorkalium beigemengten Antheile von Base kann man durch Ausschütteln mit Aether, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat, gewinnen.

Der Siedepunkt des reinen Pentamethylendiamins liegt bei 178° bis 179° (früher 175—178°), in einer Kältemischung erstarrt es sofort zu Krystallen, die aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmelzen. Ueber die Salze der Base ist noch folgendes nachzutragen. Das Goldsalz krystallisirt in hübschen, in Wasser leicht löslichen Prismen, auch Pikrat und Quecksilberdoppelsalz sind leicht löslich und krystallisirbar, während das Perjodid aus dem Chlorhydrat durch Jodjodkalium sofort gefällt wird und aus Alkohol in hübschen, fast schwarzen Krystallen erhalten werden kann.

Die Reduction des Aethylencyanürs durch Natrium und Alkohol verläuft viel weniger glatt als die des Trimethylencyanürs, d. h. man erhält mehr Ammoniak und weniger Tetramethylendiamin, daneben

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2956.

entsteht in geringer Menge Pyrrolidin. Trotz wiederholt versuchter Modification der Methode habe ich daran nichts zu ändern vermocht. Um aber auch nur einigermaassen genügende Ausbeute an Tetramethyldiamin zu erhalten, darf man die Reduction nicht bei zu hoher Temperatur ausführen und muss die Destillate mit Salzsäure genau neutralisiren (bei Uebersättigung damit erhält man stark gefärbte Chlorhydrate).

Das Chlorhydrat aus dem wässrigen Destillat besteht grösstentheils aus dem Salz des Tetramethyldiamins, während mit dem Alkohol hauptsächlich Ammoniak übergeht. Um das erstere zu reinigen, wird es mehrfach aus 85 proc. Alkohol umkrystallisirt, wodurch man es in weichen, tafelförmigen Krystallen erhält, die meist noch schwach röthlich gefärbt sind und ihren Farbstoff erst nach längerem Kochen mit Thierkohle abgeben.

Die Reinheit des so gewonnenen Salzes wird durch folgende Analyse bewiesen:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8N_2H_4 \cdot 2HCl$
C	29.60	29.85 pCt.
H	8.67	8.70 »
Cl	44.34	44.03 »

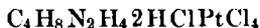
Zur Darstellung der freien Base wird das Chlorhydrat mit einem Ueberschuss von festem gepulvertem Natronhydrat und etwas concentrirter Kalilauge zerlegt, aus einer Kupferretorte destillirt und das Destillat durch Kali entwässert. Bei der Destillation geht ein verhältnissmässig kleiner Theil unter 150° über, der wahrscheinlich Pyrrolidin enthält, während die Hauptmenge zwischen 150° und 160° siedet. Aus dem letzteren Antheil wird durch weiteres Fractioniren das reine, bei $158\text{--}160^\circ$ siedende Tetramethyldiamin gewonnen.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8N_2H_4$
C	54.72	54.55 pCt.
H	13.64	13.63 »
N	31.62	31.82 »
	99.98	100.00 pCt.

Die Base stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei niedriger Temperatur leicht krystallinisch erstarrt und erst bei $23\text{--}24^\circ$ schmilzt. Sie besitzt einen sehr starken Piperidingeruch, zieht rasch Kohlensäure an, raucht etwas an der Luft und löst sich leicht in Wasser. Sie ist im Stande, die stärksten Säuren zu neutralisiren. Das Sulfat, welches beim Neutralisiren mit Schwefelsäure und Verdunsten entsteht, bildet hübsche Krystalle und ist nicht zerfliesslich.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus der nicht zu verdünnten Lösung des Chlorhydrats nach Versetzen mit Platinchlorid ziemlich rasch in Nadeln aus, welche die erwartete Zusammensetzung



besitzen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	39.15	39.34 pCt.

Das Golddoppelsalz ist sehr schwer löslich und krystallisirt in gelben Prismen. Auch das Pikrat ist schwer löslich und wird durch Pikrinsäure aus der Lösung des Chlorhydrats sofort in seideglänzenden, verfilzten, dünnen, gelben Nadeln gewonnen. Jod in Jodkalium erzeugt in derselben Lösung einen undeutlich krystallinischen Niederschlag, während Quecksilberchlorid und Cadmiumkaliumjodid keine Fällung bewirken.

Dass bei der Reduction des Aethylencyanürs neben dem Diamin auch das Imin, das von Ciamician und Magnaghi kürzlich entdeckte Pyrrolidin¹⁾ entsteht, scheint mir durch folgenden Versuch bewiesen. Versetzt man die wässrige Lösung des durch Reduction gewonnenen rohen Chlorhydrats von Tetramethyldiamin (s. oben) mit Natron, schüttelt mit Aether und entzieht diesem die in Lösung gegangene Base wieder durch Salzsäure, so giebt diese Lösung nicht mehr das schwer lösliche Platindoppelsalz des Tetramethyldiamins, sondern ein ausserordentlich leicht lösliches Doppelsalz. Dagegen giebt sie ein schwer lösliches, ölig ausfallendes, aber sehr bald krystallinisch erstarrendes Golddoppelsalz. Dasselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmolz dann unter Zersetzung bei 206°. Die Analyse lieferte auf Pyrrolidingoldchlorid stimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHClAuCl}_3$
C	11.76	11.7 pCt.
H	2.46	2.43 »
Au	47.87	47.88 »

Hier möchte ich noch hinzufügen, dass ich die von mir angewendete Methode der Verwandlung von Cyanüren in Amine auch auf Monocyanüre ausgedehnt habe und dass sie auch da, wenigstens in den zwei untersuchten Fällen, sehr gute Ausbeute gab. So habe ich Benzylcyanid in Phenyläthylamin verwandelt, dessen Siedepunkt ich bei 194.5—195° fand, während gewöhnlich 193° angegeben wird. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	79.31	79.34 pCt.
H	9.38	9.09 »

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2079.

Ebenso hat Hr. stud. Oldach das Cyanäthyl durch Natrium und Alkohol in Propylamin verwandelt, welches sich so leicht gewinnen lässt.

Schliesslich sei hier noch erwähnt, dass ich wiederholt versucht habe, aus dem Aethylendiamin das Aethylenimin, C_2H_4NH , das doch ein grösseres Interesse verdient, darzustellen, dass es mir zwar noch nicht gelungen ist, den Körper zu fassen, dass ich aber diese Versuche noch fortsetze.

Bei dieser Untersuchung erfreute ich mich wieder der dankenswerthen Unterstützung des Hrn. Dr. Laun.

167. A. Ladenburg: Ueber das Hopein.

(Eingegangen am 26. März.)

Das jüngst von Dr. W. Williamson aus dem wilden amerikanischen Hopfen isolirte Alkaloïd, das Hopein, welches der Entdecker in der Chemikerzeitung¹⁾ näher charakterisirt hat, wurde mir von der Firma E. Merck in Darmstadt, so wie sie es von der London Concentrated Produce Company erhalten hatte, mit der Bitte zur Verfügung gestellt, eine nähere Vergleichung dieses Alkaloïds mit dem Morphin auszuführen.

Schon Williamson hat auf die Aehnlichkeit seines Hopeins mit dem Morphin hingewiesen, indem er erkannte, dass es die bekannten, charakteristischen Morphinreactionen zeige, andererseits aber hat er für dasselbe eine andere Zusammensetzung, der Formel $C_{18}H_{20}NO_4 \cdot H_2O$ entsprechend, und auch im sonstigen chemischen und physiologischen Verhalten Unterschiede derart gefunden, dass er dasselbe als von dem Morphin bestimmt verschieden ansieht.

Das mir zur Untersuchung übergebene Alkaloïd war nur undeutlich krystallinisch und wurde deshalb zunächst aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wodurch es in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Das so gewonnene Präparat zeigte die bekannten Morphinreactionen 1) mit Schwefelsäure und Salpetersäure, 2) mit molybdänsaurem Ammoniak, 3) mit Eisenchlorid, 4) mit Jodsäure, genau wie Morphin, das ich stets zu einem Parallelversuch benutzte. Es verhielt sich aber auch gegen Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, bichrom-

¹⁾ Chem. Ztg. 1886, 10, 20, 38, 147.