

434. A. W. Hofmann: Notiz über Anhydrobasen der aliphatischen Diamine.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

[Aus dem Berl. Univ.-Lab. I. No. DCCXVII.]

Im Anschluss an die eben verlesene Abhandlung des Hrn. Strache¹⁾ sei es mir gestattet, schon heute einiger Versuche zu gedenken, welche, einer grösseren Arbeit angehörend, eigentlich mit anderen Ergebnissen veröffentlicht werden sollten.

In dieser Abhandlung²⁾, welche eine Reihe interessanter Abkömmlinge des Propylendiamins und des Trimethylendiamins kennen lehrt, beschreibt der Verfasser auch die Diacetyl- und Dibenzoyl-derivate dieser beiden Basen. Er erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass er aus den genannten Diaminen Anhydrobasen, wie sie sich aus den Orthodiaminen der aromatischen Reihe so leicht erzeugen, nicht erhalten habe, und erinnert gleichzeitig an analoge, von Mason³⁾ mit dem Aethylendiamin angestellte Versuche, bei welchen ebenfalls keine Anhydrobasen beobachtet wurden. Es würde aber voreilig sein, aus diesen negativen Ergebnissen den Schluss zu ziehen, dass die aliphatischen Diamine derartige Anhydrobasen nicht zu bilden vermögen; in der That sind mir solche Verbindungen in letzter Zeit mehrfach durch die Hände gegangen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylendiamin. Beide Substanzen wirken unter heftiger Wärmeentwicklung aufeinander ein. Giesst man Essigsäureanhydrid tropfenweise in Aethylendiaminhydrat, — bei Anwendung von 3 Theilen Anhydrid auf 2 Theile Amin hat man von ersterem einen kleinen Ueberschuss — so erstarrt die Mischung zu einem Krystallbrei des essigsauren Salzes. Destillirt man diese Masse, bis der Siedepunkt auf 170°—175° gestiegen ist, so ist Essigsäure in nicht unerheblicher Menge übergegangen, während in dem Kolben eine Flüssigkeit zurückgeblieben ist, die bald krystallinisch erstarrt. Man reinigt die so gewonnene Diacetylverbindung am bequemsten, indem man sie in absolutem Alkohol löst und mit Aether fällt. Auf diese Weise werden schöne farblose Nadeln erhalten, welche bei 172° schmelzen. Diese Nadeln sind ausserordentlich löslich sowohl in Alkohol als auch in Wasser; sie krystallisiren aus diesen Flüssigkeiten unverändert wieder aus. Dies sind die Eigenschaften, wie sie auch Mason angiebt, der diesen Körper bereits analysirt hat; nur fand ich im Gegensatz zu letzterem die Verbindung, wie ja auch aus dem über die Reindarstellung Ge-

¹⁾ Diese Abhandlung erscheint, wegen verspäteten Eintreffens der Correctur, erst im nächsten Heft. D. R.

²⁾ Vergl. auch Strache, Zur Kenntniss des Propylendiamins etc. Inaugural-Dissertation, 1887.

³⁾ Mason, diese Berichte XIX, 112 und Inaugural-Dissertation, 1886.

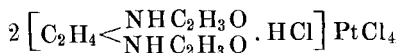
sagten erhellt, keineswegs leicht löslich in Aether. Die Analyse zeigte, dass die Diacetylverbindung



vorlag, welche 50 pCt. Kohlenstoff und 8.33 pCt. Wasserstoff verlangt; der Versuch ergab 50 pCt. Kohlenstoff und 8.52 Wasserstoff.

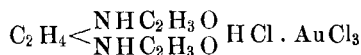
Die Acetylverbindung hat noch schwach basische Eigenschaften. Mit Salzsäure bei gelinder Temperatur eingedampft, liefert sie ein krystallinisches Salz, aus welchem Alkali die unveränderte Substanz wieder ausscheidet. Bei stärkerem Erhitzen dagegen beginnt Zersetzung, der Geruch der Essigsäure wird bemerklich, und die Lösung enthält nunmehr das Chlorhydrat des Aethyldiamins. Lässt man eine frisch-bereitete salzsaure Lösung der Acetylverbindung mit Platinchlorid vermischt langsam verdunsten, so erscheinen prachtvoll ausgebildete tiefroth gefärbte rhombische Krystalle eines Platinsalzes, welches in Wasser sehr löslich ist und daraus umkrystallisirt werden kann.

Die Formel:



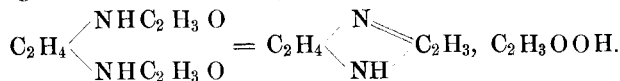
verlangt 27.89 pCt. Platin; gefunden wurden 27.77, 28.09 und 27.97 pCt.

Mit Goldchlorid entsteht sofort ein schöngelber krystallisirter Niederschlag von der Zusammensetzung



Theorie	Versuch		
Gold: 40.62	40.84	40.64	40.55 pCt.

Aethylenäthyldiamin. Wird die Acetylverbindung längere Zeit erheblich über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so ist in der Masse das essigsäure Salz der Aethenylbase vorhanden:

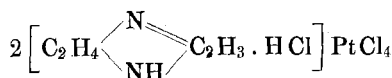


Neben der Aethenylbase ist aber stets noch unveränderte Acetylverbindung vorhanden. Man kann auch die Acetylverbindung sofort der Destillation unterwerfen; das Destillat enthält reichliche Mengen der Aethenylbase, allein gleichwohl immer noch viel von der unveränderten Substanz. Am schnellsten und besten gewinnt man die Base, wenn man die Acetylverbindung in einem Strome trockner Chlorwasserstoffsäure erhitzt. Es entwickelt sich Essigsäure, und der Rückstand ist das salzsaure Salz der Aethenylbase; aus der Lösung dieses Salzes wird die Base durch concentrirte Natronlauge als ein braunes, stark alkalisch reagirendes Oel gefällt, welches nach

mehrfacher Destillation zu einer weissen Krystallmasse erstarrt; sie schmilzt bei 88° und siedet zwischen 221 und 224° .

Die Aethenylbase ist ausserordentlich löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether; die alkoholische Lösung wird durch Aether krystallinisch gefällt. Die Salze der Base sind viel stabiler als die der Acetylverbindung; man kann sie eindampfen, ohne dass sich Aethylendiamin zurückbildet.

Die Aethenylbase bildet ein sehr schönes, in grossen Prismen mit zugeschärften Endflächen anschliessendes Salz, welches in Wasser sehr löslich ist; es lässt sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Die Formel

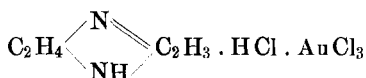


verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch					
C ₈	96	16.62	16.18	—	—	—	—	pCt.
H ₁₈	18	3.12	3.36	—	—	—	—	»
N ₄	56	9.69	—	—	—	—	—	»
Pt	194.6	33.69	—	33.63	33.39	33.77	33.58	»
Cl ₆	213	36.88	—	—	—	—	—	»
	577.6	100.00.						

Es ist ausserdem noch ein Goldsalz analysirt worden, welches, weit schwerer löslich als die Platinverbindung, aus einer mässig concentrirten Lösung des salzsauren Salzes durch Goldchlorid in feinen nadelförmigen Krystallen ausfällt.

Der Zusammensetzung



entsprechen:

	Theorie	Versuch	
Gold	46.38	46.22	46.20 pCt.

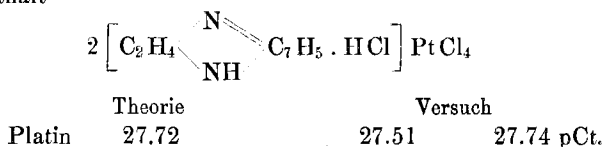
Aethylenbenzenyldiamin. Das Dibenzoylderivat des Aethylendiamins habe ich bereits vor vielen Jahren beschrieben¹⁾. Es wird sofort bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethylendiamin gebildet. Der gut krystallisirte Körper ist unlöslich in Wasser, äusserst schwer löslich in siedendem Alkohol; am besten lässt er sich aus heissem Eisessig umkrystallisiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 245° .

Unter dem Einfluss der Wärme verhält sich die Dibenzoyl- wie die Diacetylverbindung des Aethylendiamins. Durch Erhitzen, sei es für sich, sei es im Salzsäurestrom, zerfällt sie in Benzoësäure und

¹⁾ Hofmann, diese Berichte V, 246.

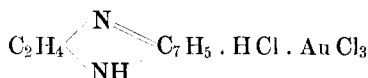
Aethylenbenzenyldiamin. Am bequemsten erhält man die neue Base auf letzterem Wege. Das Reactionsproduct wird in Wasser gelöst, wobei gewöhnlich etwas unveränderte Benzoylverbindung zurückbleibt. Aus der salzsauren Lösung fällt auf Zusatz von Natronlauge die Base als ein wenig gefärbtes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Base ist in Alkohol und Aether sehr löslich, etwas weniger in Benzol. Aus der siedenden Benzollösung setzt sie sich beim Erkalten in schönen vierseitigen Prismen ab, welche bei 101° schmelzen. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet die Base schön krystallisirte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch die Analyse des Platin- und des Goldsalzes festgestellt.

Das Platinsalz, welches feine, in Wasser schwer lösliche Nadelchen bildet, enthält



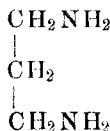
Das Goldsalz ist sehr schwer löslich in Wasser und fällt als schwach krystallinischer Niederschlag. Er löst sich leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in schönen Nadeln.

Die Formel



verlangt 40.46 pCt. Gold: gefunden wurden 40.24 und 40.45 pCt.

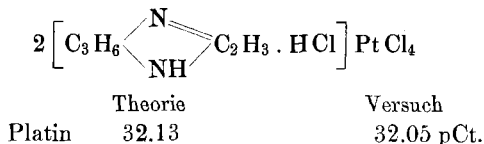
In der aromatischen Reihe entstehen die Anhydrobasen bekanntlich nur, wenn die Amidogruppen die Orthostellung einnehmen. Da man sich denkt, dies sei der Fall, wenn die Amidogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen haften, so konnte die Entstehung von Anhydrobasen aus dem Aethylendiamin nicht befremden; im Gegentheil, es hätte auffallen müssen, wenn sich Anhydrobasen aus dem genannten Diamin, in welchem sich die Amidogruppen der Natur der Sache nach nur an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden können, nicht gebildet hätten. Es schien aber von Interesse zu untersuchen, ob sich in der aliphatischen Reihe Anhydrobasen auch erzeugen, wenn die die Amidogruppen tragenden Kohlenstoffatome nicht mehr in directer Verbindung stehen. Zur Beantwortung dieser Frage sind einige Versuche mit dem Trimethyldiamin



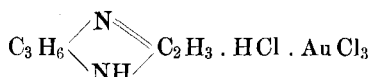
angestellt worden, in dem wir uns die Amidogruppen an den terminalen Kohlenstoffatomen lagernd denken, zwischen denen noch eine Methengruppe eingeschoben ist.

Trimethylenäthyldiamin. Behandelt man das von Strache beschriebene Diacetylderivat des Trimethyldiamins genau so wie im vorhergehenden Abschnitte für das diacetylierte Aethylendiamin angegeben wurde, so beobachtet man alle dort aufgeführten Erscheinungen. Auch in diesem Falle empfiehlt es sich, die Acetylverbindung in einem Salzsäurestrom zu erhitzen. Es ist aber nicht einmal nöthig, die Acetylverbindung im reinen Zustande darzustellen. Es genügt, das Trimethyldiaminhydrat mit Essigsäureanhydrid zu erhitzen, die gebildete Essigsäure abzudestilliren und den Rückstand längere Zeit in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffsäure zu erwärmen. Es entwickelt sich reichlich Essigsäure, und die zurückbleibende Masse besteht zum grossen Theil aus dem Chlorhydrat des Trimethylenäthyldiamins. Concentrirte Natronlauge scheidet aus diesem Salze die Aethenylbase als braunes Oel aus. Der Versuch ist nicht in hinreichendem Maassstabe angestellt worden, um zu entscheiden, ob sich der Körper ebenso wie das entsprechende Derivat des Aethylendiamins im krystallisirten Zustande erhalten lässt. Die Zusammensetzung ist aber unzweifelhaft durch die Analyse des Platin- und Goldsalzes erhärtet. Darstellung und Eigenschaften dieser Salze entsprechen denen der Aethenylbase des Aethylendiamins. War für die Gewinnung der Aethenylbase das Rohproduct der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Trimethyldiamin angewendet worden, so hat man stets einige Nebenproducte in Lösung, welche sich aber bei der Darstellung des Platin- und des Goldsalzes leicht beseitigen lassen, wenn man die Lösungen mit den Metallchloriden partial fällt. Es empfiehlt sich, die Krystalle aus siedendem Wasser umzukrystallisiren.

Das sehr lösliche und in grossen rhombischen Krystallen anschliessende Platinsalz enthält



Das viel schwerer lösliche, in Nadeln krystallisirende Goldsalz scheidet sich zunächst ölförmig aus; die Oeltropfen erstarren aber bald zu krystallinischen Rosetten. Auch das Goldsalz kann ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Der Formel



entsprechen 44.9 pCt. Gold, gefunden wurden 44.49 pCt.

Trimethylenbenzenyldiamin. Das Dibenzoylderivat des Trimethyldiamins ist bereits von Strache dargestellt worden. Eine Mischung des Diamins mit Benzoylchlorid erstarrt sofort zu einer Krystallmasse, welche nur mit Wasser ausgelaugt und aus Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht. Beim Erhitzen, zumal im Salzsäurestrom, entsteht daraus die Benzenylbase, deren Reinigung gerade so bewerkstelligt wird wie die der entsprechenden Aethylenbase. Aus der salzsauren Lösung wird dieselbe als ein farbloses, durchsichtiges, stark basisches Oel gefällt, welches nur sehr langsam krystallinisch erstarrt. Die Base schmilzt unter Wasser, sie ist unlöslich darin, sehr löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger löslich in Benzol; aus letzterem krystallisirt sie am besten. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sie krystallisirte, aber höchst lösliche Salze. Platin- und Goldsalz sind schwer lösliche krystallinische Niederschläge. Ich habe mich begnügt, die Zusammensetzung des Körpers durch die Analyse des Platinsalzes festzustellen.

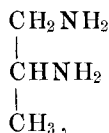
Das Platinsalz enthält

$$2 \left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{HCl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \right] \text{PtCl}_4$$

	Theorie	Versuch	
Platin	26.66	26.58	26.50 pCt.

Die Bildung von Anhydrobasen aus dem Triäthyldiamin zeigt, dass die Entstehung solcher Verbindungen in der aliphatischen Reihe von der Beziehung der die Amidgruppen tragenden Kohlenstoffatome unabhängig ist.

Nach den Ergebnissen der vorstehend mitgetheilten Versuche konnte es kaum bezweifelt werden, dass auch das Propyldiamin

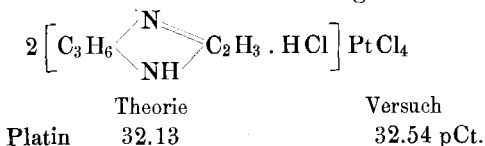


welches sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Propylenbromid bildet¹⁾, eine Anhydrobase liefern werde. Nichtsdestoweniger sind auch mit dem Propyldiamin noch einige Versuche angestellt worden.

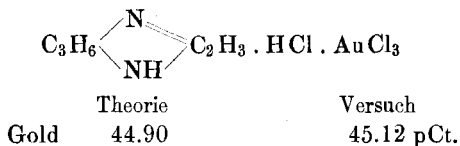
Propylenäthyndiamin. Die Reaction zwischen Propyldiamin und Essigsäureanhydrid verläuft wie mit den beiden vorherbetrachteten Diaminen. Ich habe mich nicht damit aufgehalten, die Diacetylverbindung im reinen Zustande darzustellen. Das Reactionsproduct wurde, nachdem die Essigsäure abdestillirt war, im Salzsäure-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte VI, 309.

Strome erhitzt und das so gebildete Chlorhydrat des Propylenäthyldiamins in die entsprechenden Doppelsalze mit Platinchlorid und Goldchlorid verwandelt. Hierbei wurden wiederum bei dem Erhitzen gebildete Nebenproducte durch partielle Fällung entfernt. Das Platinsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, und die Krystallisation wurde auch durch Spuren von Verunreinigungen sehr erheblich erschwert. Zerlegt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff, so wird eine weitere Reinigung bewerkstelligt, und man erhält dann ein in schönen Rhomben krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung



Das Goldsalz, ein in kleinen Nadelchen krystallisirender Niederschlag, enthält



Die vorstehend beschriebenen Versuche sind bei Gelegenheit einer umfangreicheren Arbeit über Aethyldiaminderivate angestellt worden, über die ich später zu berichten hoffe. Den HH. Dr. Pulvermacher und Dr. Stolte, welche mich bei dieser Arbeit in dankenswerther Weise unterstützt haben, sage ich schon heute meinen besten Dank.

435. F. Herrmann: Berichtigung.

(Eingegangen am 2. Juli.)

In die in diesen Berichten XXI, S. 1949 u. fig. erschienene Abhandlung »über die räumliche Configuration des Benzolmoleküles« hat sich ein Fehler eingeschlichen. Die in Figur 4 dargestellte Configuration besitzt nur drei Symmetrieebenen und zwar sind dies nur diejenigen, deren Durchschnitte mit der Ebene der Wasserstoffatome in der Projection Fig. 5 durch ausgezogene Linien angedeutet sind. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ist bei den a. a. O. weiterhin angestellten Betrachtungen einzig und allein die Angabe S. 1957, Z. 10 v. o. dahin zu berichtigen, dass beim Auftreten zweier verschiedenartiger Substituenten in jedem Falle (also auch wenn dieselben sich in Parastellung zu einander befinden) die Symmetrie der Configuration verschwindet.

Bockenheim bei Frankfurt (Main), den 29. Juni 1888.