

438. H. Strache: Zur Kenntniss des Propylendiamins und des Trimethylendiamins.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die aromatischen Orthodiamine bilden mit Säuren, Aldehyden, Orthodiketonen und Ketonsäuren durch hohe Beständigkeit ausgezeichnete Condensationsproducte, die Anhydrobasen, Aldehydine und Chin-oxaline.

A. Mason¹⁾ zeigte vor nicht langer Zeit, dass das Aethylendiamin, wenigstens in zahlreichen Fällen, ganz nach demselben Schema wie die Orthodiamine reagirt, aber es entstehen fast insgesamt sehr veränderliche Körper; sie zersetzen sich, abgesehen vom Product aus Aethylendiamin und Phenanthrenchinon, sehr leicht mit Säuren und zum Theil schon mit Wasser in die Ausgangssubstanzen.

Bei der Einwirkung von Eisessig und von Ameisensäure auf Aethylendiamin erhielt Mason übrigens keine den aromatischen Anhydrobasen entsprechende Verbindungen, sondern bloß diacetylrirtes, bezw. diformylirtes Aethylendiamin.

Von den Derivaten der unmittelbar auf das Aethylendiamin folgenden Basen, des Propylendiamins, sowie seines Isomeren, des Trimethylendiamins, sind bisher nur wenige bekannt geworden²⁾. Auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. V. Merz habe ich daher unternommen, einige dieser Körper darzustellen, sowie einige Condensationen der isomeren Diamine mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren durchzuführen, um daraus ersehen zu können, inwieweit die Reactionen analog denen des Aethylendiamins verlaufen und welchen Einfluss die Stellung der beiden Amidogruppen zu einander auf den Verlauf der Reaction und auf den Charakter des Productes ausübt.

Propylendiamin und Dipropylendiamin.

Ein Versuch hatte gezeigt, dass Propylenbromid von wässrigem Ammoniak bei 150° kaum angegriffen wird; ich habe daher das Propylendiamin nach Hofmann³⁾ mittelst alkoholischem Ammoniak dargestellt und erhielt ein zwischen 107 und 120° siedendes Product, dessen Gehalt an freier Base nur ca. 30 pCt. betrug; für die Mehrzahl der folgenden Versuche genügte diese Concentration, in einigen Fällen

¹⁾ Diese Berichte XIX, 112; XX, 267; Inaug.-Dissert. Zürich 1886.

²⁾ Lellmann u. Würthner, Ann. Chem. Pharm. 228, 199; E. Fischer u. Koch, Ann. Chem. Pharm. 232, 222.

³⁾ Diese Berichte VI, 308.

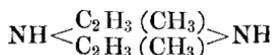
entwässerte ich mit Aetzkali und schliesslich mit metallischem Natrium; die Base siedete dann bei 117—120°.

Im Allgemeinen konnte ich die Angaben Hofmann's über die Eigenschaften des Propylendiamins vollkommen bestätigen, doch möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass das salzsaure Salz einen Schmelzpunkt von 220° zeigte, während ihn Hofmann als wenige Grade über 100° gelegen angiebt.

Aus den höher siedenden Antheilen (200—350°) des aus Propylenbromid und alkoholischem Ammoniak bei 100° entstehenden Productes konnte ich eine zwischen 203 und 207° siedende Base abscheiden, in welcher ich ein secundäres Propylendiamin vermuthete. Eine Analyse des frisch destillirten Körpers wies auf ein Hydrat des Dipropylendiamins hin.

	Ber. für $C_6H_{14}N_2 + H_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	54.54	54.78 pCt.
Wasserstoff	12.12	12.79 »

Diese Substanz stellt ein schwach gelblich gefärbtes, nicht leicht bewegliches, äusserst hygroskopisches Oel dar, das mit Wasser, Alkohol und Benzol in jedem Verhältnisse mischbar ist. Sie kann als ein Ammoniumhydrat des Dipropylendiamins oder Lupetazins (Dimethylpiperazins) betrachtet werden:



Aetzkali und Baryumoxyd zerlegen das Hydrat nicht; bei der Destillation mit Natrium tritt tiefgreifende Zersetzung ein. Das salzsaure Salz und Platindoppelsalz konnten nur als Syrup erhalten werden. Jodmethyl verbindet sich energisch mit der Base; concentrirte Chromsäurelösung oxydirt dieselbe auch in der Siedehitze nicht.

Diacetylpropylendiamin, $C_3H_6(NH \cdot C_2H_3O)_2$.

Diese Verbindung entsteht bei Zusatz eines grossen Ueberschusses von Essigsäureanhydrid zu wässrigem Propylendiamin; nach dem Abdestilliren bis 350° und Erkalten erhält man im Rückstande braune nadelige Krystalle. Diese wurden in Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und schliesslich in schnee-weissen, glänzenden zerfliesslichen Nadeln erhalten.

Schmelzpunkt der Acetylverbindung 138—139°. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, nicht in Aether und Ligroin.

Analyse:

	Ber. für $C_7H_{14}N_2O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	53.16	53.08 pCt.
Wasserstoff	8.86	8.80 »

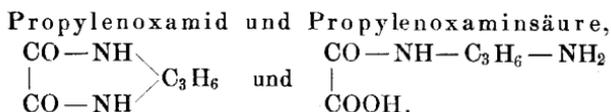
Dibenzoylpropylendiamin, $C_3H_6(NH.C_7H_5O)_2$.

Bei vorsichtigem Zusatz eines grossen Ueberschusses von Benzoylchlorid zu wässrigem Propylendiamin und einigem Erhitzen unter Rückfluss entsteht ein bräunlicher Krystallbrei. Das überschüssige Chlorid und entstandene Benzoësäure werden durch anhaltendes Digeriren mit concentrirter Sodalösung entfernt, der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt und entfärbt.

Nahezu farblose Krystallkörner. Schmelzpunkt 192—193°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leichter in warmem Benzol, sehr leicht in Alkohol.

Analysenresultate:

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	72.34	72.44 pCt.
Wasserstoff	6.38	6.45 »



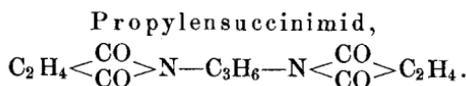
Vermischt man alkoholische Lösungen des Propylendiamins und von Oxalsäuremethylester, so bildet sich sofort ein weisser, voluminöser, flockiger Niederschlag, welchen ich gesondert, mit warmem Alkohol ausgesogen und bei 120° getrocknet habe.

Seine Analyse ergab beträchtlich weniger Kohlenstoff, als das Propylenoxamid verlangt und wird eine starke Einmischung von Propylenoxaminsäure hierdurch wahrscheinlich gemacht. Versuche, die angenommenen zwei Körper zu trennen, hatten, da sich das Präparat in Alkohol sehr wenig und in anderen üblichen Lösungsmitteln fast gar nicht löste, keinen Erfolg; dagegen wird das Oxamid durch längeres Kochen mit vielem Wasser völlig in Propylenoxaminsäure verwandelt und gelöst.

Eine Analyse des weissen, anscheinend amorphen Verdampfungsrückstandes dieser Lösung gab annähernd stimmende Resultate.

	Ber. für $C_5H_{10}N_2O_3$	Gefunden
Kohlenstoff	41.09	41.98 pCt.
Wasserstoff	6.85	6.72 »

In Alkohol ist die Säure etwas leichter löslich als Propylenoxamid; die wässrige Lösung wird durch Silbernitrat flockig weiss gefällt.



Propylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid im Verhältnisse von 1:2 Molekülen zusammengebracht wirken unter starker Temperaturerhöhung auf einander ein und es entsteht eine dickflüssige Masse,

welche behufs sicherer Durchführung der Reaction 2 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt wurde. Das nach dem Erkalten durchsichtige, zähe, fadenziehende Product zeigte schlechte Krystallisationsverhältnisse, da es aus den benutzten Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Benzol) als dicker Syrup zurückblieb und erst nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrte.

Ich musste mich daher damit begnügen, etwa vorhandene Bernsteinsäure durch Erhitzen im luftverdünnten Raume bis 300° zu entfernen. Den braunen Rückstand entfärbte ich in benzolischer Lösung mit Thierkohle.

Die beim Abdunsten des Benzols erhaltene, schliesslich krystallinisch gewordene Substanz schmolz von 98—100°.

Ihre Analyse ergab für die Formel $C_{11}H_{14}N_2O_4$ des Propylen-succinimids sprechende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	55.46	56.09 pCt.
Wasserstoff	5.88	6.05 »

Durch überschüssiges kaltes Barytwasser geht das Succinimid klar in Lösung, aber beim Kochen scheidet sich bernsteinsaurer Baryt aus. In ähnlicher Weise zersetzend wirkt auch verdünnte, warme Schwefelsäure.

Condensationsproducte des Propyldiamins.

Dibenzylidenpropyldiamin, $C_3H_6(N = CH \cdot C_6H_5)_2$.

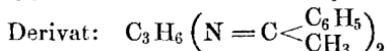
Das beim Zusammenbringen von Propyldiamin und Benzaldehyd entstehende dicke Oel wurde mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen, entwässert, dann wieder gesondert und bei 100° getrocknet.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2$	Gefunden
Kohlenstoff	81.60	81.84 pCt.
Wasserstoff	7.20	7.06 »

Die Benzylidenverbindung bildet ein gelbliches, mit Alkohol, Aether, Benzol mischbares, in Wasser unlösliches Oel, das sich nicht destilliren lässt. Durch Mineralsäuren wird sie in ihre Componenten gespalten.

Propyldiamin und Acetophenon.



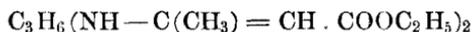
Obige Substanzen wirken erst beim Erhitzen unter Verschluss auf 200° auf einander ein. Bei der Destillation des Röhreninhaltes gingen zuerst Wasser, dann unverändertes Propyldiamin und Acetophenon über, endlich folgte bei 350—370° ein rothes Oel, das seiner

geringen Menge halber nicht weiter gereinigt werden konnte, weshalb auch die Analyse nur mangelhaft auf obige Formel stimmte.

Salzsäure regenerirt aus dem Condensationsproducte Propylendiamin und nebenbei entsteht ein braunes Harz.

Propylendiamin und Acetessigester.

Propylendi- β -amido- α -crotonsäureester:



Acetessigester und Propylendiamin vereinigen sich unter Erwärmung und Ausscheidung von Wasser. Die Reinigung des entstandenen Oeles musste sich auf das Vertreiben des überschüssigen Acetessigesters mit Wasserdampf und Waschen mit Wasser beschränken. Nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome bei 115—120° zeigte das Product die folgende Zusammensetzung:

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
Kohlenstoff	60.40	61.07 pCt.
Wasserstoff	8.70	8.71 »

Der bräunlich gefärbte, ölige Ester erstarrt nicht bei -15° , ist nicht unzersetzt destillirbar und löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, dagegen nicht in Wasser.

Beim Eindampfen mit Salzsäure tritt Zerlegung in Propylendiamin und Acetessigester ein.

Propylendiamin und Phenanthrenchinon.

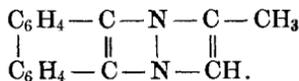
Bringt man überschüssiges, wässriges Propylendiamin zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Phenanthrenchinon, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkler. Nach dem Einengen scheiden sich beim Erkalten gelbliche, seideglänzende Nadeln ab. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere gleiche Krystalle gewinnen, schliesslich hinterbleibt ein rothbrauner Syrup.

Durch Umkrystallisiren der Substanz aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man rein weisse, dünne, biegsame Nadeln, die bei 127—128° schmelzen.

Ich glaubte, diesen Körper als ein Xenylendihydropicazin (Xenylmethyl-dihydropyrazin) betrachten zu können:



Vier Analysen nöthigten jedoch zu der Annahme, dass der Körper zwei Wasserstoffatome weniger enthalte und ihm somit wahrscheinlich die Formel eines Xenylenpicazins zukomme:



Analysenresultate:

	Gefunden				Mittel
	I.	II.	III.	IV.	
Kohlenstoff	83.60	83.21	—	83.36	83.39 pCt.
Wasserstoff	4.91	4.96	—	4.79	4.89 »
Stickstoff	—	—	11.44	—	11.44 »
					99.72 pCt.
	Berechnet				
		für $C_{17}H_{14}N_2$		für $C_{17}H_{12}N_2$	
Kohlenstoff		82.93		83.60 pCt.	
Wasserstoff		5.69		4.92 »	
Stickstoff		11.38		11.48 »	
		100.00		100.00 pCt.	

Die Ausbeute an dieser Substanz betrug 86 pCt. der theoretisch erreichbaren.

In Benzol und Chloroform ist sie sehr leicht, in heissem Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Gegen Säuren ist das Condensationsproduct durchaus beständig. Aus seiner Lösung in heisser concentrirter Salzsäure scheidet sich ein salzsaures Salz in Nadeln ab, welches aber durch Wasser, Alkohol, beim Erwärmen und auch bald an der Luft unter Austritt von Chlorwasserstoff zersetzt wird. Aus der dunkelrothen Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird das Picazinderivat durch Wasser unverändert gefällt. Auch aus heisser concentrirter Salpetersäure krystallisirt es ohne Veränderung; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° tritt Verschmierung ein.

Chromsäure bewirkt in der essigsauren Lösung eine theilweise Oxydation zu Kohlendioxyd und Wasser, theilweise bleibt die Verbindung unverändert.

In Jodmethyl löst sie sich, ohne sich mit ihm zu verbinden.

Bei Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zur heissen alkoholischen Lösung fällt ein Doppelsalz $(C_{17}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ aus. Dasselbe ist stark hygroskopisch und spaltet leicht Chlorwasserstoff ab; daher konnten keine guten Analysenresultate erhalten werden. Bei 240° sintert es unter Zersetzung zusammen, ohne zu schmelzen.

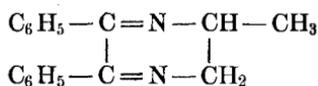
Es ist mir nicht gelungen, dem Picazinderivat durch Behandeln mit Natrium in alkoholischer Lösung Wasserstoff zuzuführen.

Propylendiamin und Benzil.

Benzil reagirt in kochender alkoholischer Lösung leicht mit Propylendiamin. Nach Zusatz von warmem Wasser scheidet sich beim Erkalten das Condensationsproduct als schwach bräunlich gefärbte, krystallinische Substanz aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt

bildet es nahezu weisse, feine Nadelchen, die bei 111—112° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Die Analyse stimmte auf die erwartete Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	82.26	81.81 pCt.
Wasserstoff	6.45	6.25 »

Säuren zersetzen das Condensationsproduct leicht in die Ausgangsubstanzen; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, Wasser fällt hieraus Benzil.

Trimethyldiamin.

Das Trimethyldiamin wurde nach Fischer und Koch¹⁾ aus Trimethylenbromid dargestellt. Die mit Aetzkali getrocknete Base siedete bei 125—140°; in einzelnen Fällen wurde zur vollkommenen Entwässerung Baryumoxyd angewendet. Ausbeute an wasserfreier Base 22—25 pCt. der theoretischen Menge.

Als Nebenproduct erhielt ich eine hochsiedende Base, welche in der Vorlage gelatinartig gestand. Aus ihrer Lösung in Salzsäure fällt Alkohol ein krystallinisches, zerfliessliches salzsaures Salz. Die aus der ganz concentrirten, wässrigen Lösung des letzteren durch festes Kalihydrat abgeschiedene Base erstarrt erst nach einigen Tagen zu einer sich fettig anführenden, braunen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol mitunter in gelblichen, meistens jedoch in bräunlich gefärbten, zerfliesslichen Nadelchen erhalten wurde. Die Verbindung siedet weit über 350°.

Das Analysenergebniss mit frisch destillirtem Präparat lässt auf die Formel $2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ eines Hydrats des secundären Trimethyldiamins schliessen, aber nach dem hohen Siedepunkt zu urtheilen, muss ein anderer polymerer Körper entstanden sein.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$	Gefunden
Kohlenstoff	58.54	58.14 pCt.
Wasserstoff	12.19	12.55 »

Der basische Körper ist in allen Solventien leicht löslich, riecht eigenthümlich, schwach an Ammoniak erinnernd und bildet bei + 25° ein dickes, beinahe farbloses Oel, das bei niederen Temperaturen in

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1799.

weichen Nadelchen, die sich schon unter gelindem Drucke verflüssigen, erstarrt.

Das schwefelsaure oder salzsaure Salz wird durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base als zerfliesslicher, weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten.

Oxalsäureester erzeugt in obiger Lösung einen gallertartigen, schwach braungelb gefärbten, in Alkohol, Aether, Benzol unlöslichen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen gegen 195° unter Aufschäumen schmilzt.

Diacetyltrimethylendiamin, $C_3H_6(NH.C_2H_3O)_2$.

Trimethylendiamin wird nach und nach bis zum starken Ueberschuss mit Essigsäureanhydrid versetzt, längere Zeit damit gekocht und dann vom Ueberschuss durch Destillation befreit.

Der bräunliche Rückstand erstarrt allmählich krystallinisch. Ich habe ihn aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und so in nahezu weissen, concentrisch vereinigten Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 79° ; Spuren von Feuchtigkeit erniedrigen denselben bedeutend.

Analyse:

	Ber. für $C_7H_{14}N_2O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	53.16	53.08 pCt.
Wasserstoff	8.87	8.83 »

Es war also die erwartete Diacetylverbindung entstanden.

In Wasser ist sie sehr leicht, in Alkohol und Chloroform leicht löslich, schwerer in heissem Benzol und nicht löslich in Aether und Petroläther.

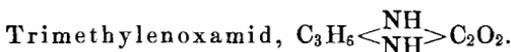
Dibenzoyltrimethylendiamin, $C_3H_6(NH.C_7H_5O)_2$.

Beim Mischen des Diamins mit überschüssigem Benzoylchlorid tritt lebhafte Erwärmung ein; die Einwirkung wird durch Erhitzen vervollständigt. Das erkaltete Reactionsproduct bildete eine braune, anscheinend Krystalle enthaltende Masse. Diese wird zur Entfernung des überschüssigen Chlorids mit concentrirter Sodalösung anhaltend digerirt. Durch Umkrystallisiren des dunklen Rückstandes aus Benzol erhält man ein weisses, feinkörnig krystallinisches Pulver. Dessen Schmelzpunkt $147-148^{\circ}$.

Die neue Benzoylverbindung löst sich nicht in Wasser, etwas in kaltem und mässig in heissem Benzol, aber leicht in Alkohol und in Chloroform.

Analyse:

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	72.34	71.73 pCt.
Wasserstoff	6.38	6.36 »

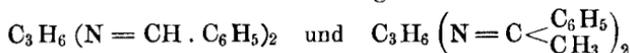


Die Lösung von Oxalsäureester in Alkohol wird durch überschüssiges, alkoholisches Trimethyldiamin unter Wärmeentwicklung voluminös, weiss gefällt. Nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol und schliesslichem Trocknen bildet der Niederschlag ein weisses, amorphes Pulver, das sich gegen 250° bräunt, ohne zu schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ist es unlöslich; vom Wasser wird es erst nach langem Kochen, und auch dann nicht vollständig aufgenommen. Die Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag und enthält wahrscheinlich Trimethylenoxaminsäure.

Da keine genügende Reinigung des Trimethylenoxamids möglich war, so fiel dessen Analyse nicht befriedigend aus und wurde der Kohlenstoffgehalt gegenüber der theoretischen Menge um 2 pCt. zu niedrig gefunden.

Condensationsproducte des Trimethyldiamins.

Trimethyldiamin und Bittermandelöl oder Acetophenon wirken direct auf einander ein, besonders leicht die zwei ersten Substanzen; schliesslich wurde erwärmt. Die Reactionsproducte bildeten ölige, in Wasser unlösliche, in Weingeist, Aether, Benzol u. s. w. leicht lösliche Körper, welche sich beim Destillationsversuch zersetzten. Hinlängliche Reinigung war unter diesen Umständen nicht möglich und die Analysenresultate fielen daher mangelhaft aus. Ohne Zweifel jedoch waren die erwarteten Verbindungen:



entstanden.

Durch Mineralsäuren wurden obige Producte sofort in die Ausgangssubstanzen zersetzt.

Trimethyldiamin und Phenanthrenchinon.

Ich erwartete, dass sich Trimethyldiamin in ähnlicher Weise wie Propyldiamin mit Phenanthrenchinon condensire; dies ist jedoch nicht der Fall.

Das mit Alkohol und schwach überschüssigem Diamin versetzte Diketon ging beim Erhitzen unter Dunkelfärbung bald in Lösung, sodann schied sich ein gelbes, krystallinisches Pulver aus; die davon getrennte und eingeengte Flüssigkeit setzte nicht wieder solches Pulver ab, sondern hinterliess einen braunen, nicht krystallisirbaren Syrup.

Versuche, den gelben Körper umzukrystallisiren und zu reinigen, zeigten, dass er sich beim Eindampfen seiner Lösungen unter Annahme syrupöser Beschaffenheit leicht verändert.

Am besten wird die zerriebene Verbindung mit Alkohol zum beginnenden Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt. Sie löst sich dann leicht mit dunkel smaragdgrüner Farbe. Auf Zusatz von Wasser fällt ein citronengelb gefärbtes Pulver, welches gut gewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

Diese Substanz erwies sich als ganz natriumfrei. Sie löste sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, reichlicher in Benzol. Im Luftbade begann sie von etwa 120° an sich dunkel zu färben, im Schmelzröhrchen erst bei viel höherer Temperatur, war aber auch bei 250° noch nicht geschmolzen.

Aus nachstehenden Analysen zweier Präparate von verschiedener Darstellung berechnet sich als einfachste Formel $C_{26}H_{17}NO_2$.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Kohlenstoff	82.91	—	—	82.95	83.63	—	pCt.
Wasserstoff	4.32	4.31	—	4.48	4.50	—	»
Stickstoff	—	—	3.33	—	—	3.78	»
	Berechnet		Gefunden im Mittel.				
C_{26}	312	83.20	83.16 pCt.				
H_{17}	17	4.53	4.40 »				
N	14	3.73	3.56 »				
O_2	32	8.54	(8.88 »)				
	375	100.000	100.00 pCt.				

Es ist mir nicht gelungen, über die Constitutionsformel dieses Körpers Aufschluss zu erhalten. Von wässrigen Alkalien wird er nicht gelöst, auch nicht von Säuren, aber diese färben ihn dunkel, besonders schön und zwar ganz intensiv violett in seiner alkoholischen Lösung. Die Färbung lässt sich bei einer Verdünnung im Verhältnisse 1 : 1000000 noch deutlich erkennen und verschwindet bei Zusatz von Wasser unter Ausscheidung graugrüner Flocken.

Auch nur aus reinem Alkohol umkrystallisirte Substanz zeigt erwähnte Farbenreaction ebenso intensiv, wie das unter Zusatz von Natronlauge gereinigte Präparat.

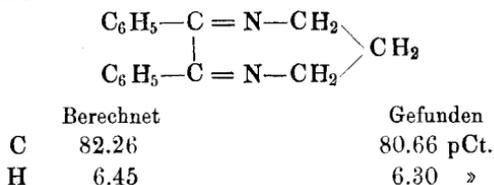
Andere Veränderungen traten mit Salzsäure auch bei 200° noch nicht ein.

Trimethylendiamin und Benzil.

Benzil wurde mit etwas Alkohol angefeuchtet und mit viel überschüssigem wasserfreiem Trimethylendiamin anhaltend auf 110° erhitzt. Der flüssige Inhalt des Versuchsrohres schied mit Wasser ein gelbes Oel ab, welches ich abgewaschen, in Aether gelöst, mit Chlorcalcium entwässert, wieder gesondert und schliesslich auf ca. 120° erhitzt habe.

Ich erhielt beim Erkalten eine rothbraune, durchsichtige, glasartig erstarrte Masse, welche gegen 72° erweichte, aber erst bei 80° vollständig geschmolzen war. Durch Weingeist, Aether, Benzol u. s. w. wird dieser Körper leicht aufgenommen, aber er krystallisirt aus keinem der Lösungsmittel, sondern scheidet sich beim Abdampfen derselben dick syrupsös aus.

Das Analysenergebniss mit der glasigen Masse stimmte, da sich diese nicht weiter reinigen liess, auch nur annähernd auf die vorausgesetzte Formel:



Durch kalte Salzsäure wird das Benzilderivat apfelgrün gefärbt; beim Kochen entsteht ein dunkles Harz, aus dem ich kein Benzil isoliren konnte.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass das Propylendiamin und Trimethylendiamin mit Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl keine den aromatischen Anhydrobasen entsprechenden Condensationsproducte liefern, sondern glatt in diacetylrte und dibenzoylrte Derivate $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ und $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$ übergehen. Es sind farblose, krystallisirende Substanzen.

Schmelzpunkte	Aethylen-	Propylen-	Trimethylendiamins
des diacetylrten	167—168°	138—139°	79°
dibenzoylrten	Unbekannt	192—193°	147—148°

Oxalsäuremethylester und Propylendiamin oder Trimethylendiamin bilden in alkoholischer Lösung weisse, amorphe Niederschläge, nach Analysenausweis Gemische der Oxalyldiamine mit Oxalylaminsäuren. Durch Kochen mit Wasser gehen erstere Substanzen in letztere über.

Das Succinylderivat des Propylendiamins aus Bernsteinsäureanhydrid und dem Diamin dargestellt $(\text{C}_2\text{H}_4 \langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \rangle \text{N})_2 \text{C}_3\text{H}_6$ bildet eine weisse krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 98—100°. Diese wird von Säuren und Basen, unter Bildung zuletzt von Bernsteinsäure, unschwer zersetzt.

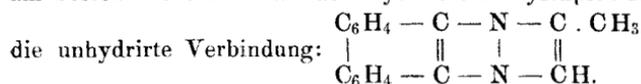
Das Propylendiamin und Trimethylendiamin condensiren sich mit Bittermandelöl und Acetophenon zu öligen Körpern, deren vollständige

Reinigung nicht möglich war, weshalb die Analysenresultate von den theoretischen Werthen für die Formeln $C_3H_6(N=C_7H_6)_2$ und $C_3H_6(N=C<\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{smallmatrix})_2$ beträchtlich abweichen.

Auch das Product des Propylendiamins mit Acetessigester C_3H_6
 $(NH \cdot C \begin{smallmatrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow CH \cdot COOC_2H_5 \end{smallmatrix})_2$ liess sich nur als Oel erhalten.

Durch Mineralsäuren werden alle eben erwähnten Derivate der beiden Diamine leicht in die Ausgangssubstanzen zersetzt. Sie erinnern in solcher Beziehung an die correspondirenden Abkömmlinge des Aethylendiamins, welche aber insgesamt fest sind und gut krystallisiren.

Phenanthrenchinon und Propylendiamin condensiren sich zu einer, weisse Nadeln bildenden, schwach basischen und übrigens ganz säurefesten Substanz. Das Analysenresultat stimmte unerwarteter Weise am besten nicht auf zweifach hydrirtes Xenylenpicazin, sondern auf



Das Trimethylendiamin bildet mit Phenanthrenchinon einen gelben, pulverig krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $C_{26}H_{17}NO_2$, welcher bei 250^0 noch nicht schmilzt und den Säuren in seiner alkoholischen Lösung intensiv violett färben.

Das Product der Einwirkung von Benzil auf Propylendiamin krystallisirt in weissen Nadelchen, jenes auf Trimethylendiamin ist ein amorpher, glasiger Körper. Formel übereinstimmend: $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C = N \\ C_6H_5 \cdot C = N \end{array} > C_3H_6$.

Nur die Propylenverbindung wird durch Säuren glatt gespalten.

Schmelzpunkte der Condensationsderivate vom Benzil mit:

Aethylen-	Propylen-	Trimethylendiamin
160—161 ⁰	111—112 ⁰	72—80 ⁰ .

Nach diesen und früher angeführten Schmelzpunkten scheinen die Abkömmlinge des Propylendiamins niedriger zu schmelzen als diejenigen des Aethylendiamins, aber höher als diejenigen der Trimethylenbase.