

#### 46. S. Gabriel: Ueber einige Abkömmlinge des Trimethylen- diamins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCXXIII.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

In seiner Abhandlung »Ueber Einwirkung von Phtalimidkalium auf einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen« hat C. Goedeckemeyer<sup>1)</sup> u. A. die Darstellung des salzsauren  $\alpha$ -Diamidohydrins (Oxytrimethylen-diamins)  $\text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$  beschrieben, welche nach dem im hiesigen Laboratorium mehrfach angewandten Verfahren<sup>2)</sup> vorgenommen worden ist.

In der Absicht, zu einem halogenhaltigen Diamin zu gelangen, habe ich das genannte Chlorhydrat bezw. die Diphtalylverbindung, aus welcher es entsteht, einigen Versuchen unterworfen, von welchen die vorliegende Mittheilung handeln soll.

Was zunächst die Darstellung des  $\beta$ -Oxytrimethylen-diphtalimids,  $\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{N C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_2$  angeht, so empfiehlt es sich, 13 g  $\alpha$ -Dichlorhydrin mit 37 g Phtalimidkalium innig zu verreiben, wobei eine klümprige Masse entsteht, und dann wie a. a. O. bereits angegeben worden ist, auf 140—150° im Kolben am Luftkühlrohr zu erhitzen; sobald die Einwirkung sich bemerkbar macht, taucht man den Kolben, um eine Ueberhitzung zu vermeiden, in ein zweites, etwa 100° warmes Paraffinbad, und vollendet darnach die Umsetzung durch etwa  $\frac{1}{2}$  stündiges weiteres Erhitzen auf etwa 160—180°. Nach völligem Erkalten wird der Kolben zertrümmert, der steinharte Kuchen in möglichst kleine Stücke zerschlagen und mit einer Mischung von 150 ccm Eissig und 20—30 ccm Wasser gekocht, bis sich das Ganze gelöst hat. Die bräunliche Lösung geseht beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Oxytrimethylen-diphtalimid (Schmelzpunkt 204°), den man absaugt, mit verdünntem Alkohol und schliesslich zur Entfernung des mitausgeschiedenen Chlorkaliums mit Wasser auswäscht. Die Ausbeute beträgt etwa 18 g = 50 pCt. der berechneten Menge.

#### Verhalten des Oxytrimethylen-diphtalimids.

1. Salzsäure. Nach Goedeckemeyer wird der Diphtalylkörper durch Salzsäure bei 165° in Phtalsäure und salzsaures Oxytrimethylen-diamin zerlegt. Da nun, wie ich früher<sup>3)</sup> gezeigt habe, die Phtalylverbindung des Oxäthylamins, d. i. Oxäthylphtalimid durch rauchende Salzsäure bei 200° unter Bildung von Chloräthylamin zer-

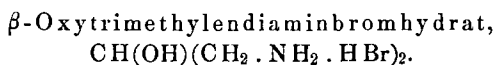
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2684.

<sup>2)</sup> Gabriel, Diese Berichte XX, 2224.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 573.

fällt, so habe ich die Diphtalylverbindung mit 3—4 Th. rauchender Salzsäure 3 Stunden lang ebenfalls auf 200° erhitzt, in der Hoffnung, ein Chlortrimethyldiamin zu erhalten: es hatte sich indess salzsaures Oxytrimethyldiamin gebildet.

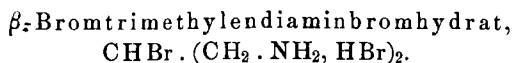
2. Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49. Wird die Diphtalylverbindung (5 g) mit 15 ccm Bromwasserstoffsäure 3 Stunden auf 200—210° erhalten, dann der Rohrinhalt mit kaltem Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat bei 100° zur Trockene gebracht, so erhält man eine Salzmasse (4 $\frac{1}{2}$  g), welche sich in 15 ccm siedendem 96 pCt.-Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser löst und beim Erkalten der Lösung in Nadeln auskrystallisirt. Letztere schmelzen gegen 200°; sie stellen aber nicht das Salz einer bromirten Base dar, sondern sind nach einer Analyse des Hrn. A. Goldenring:



Ber. für $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O Br}_3$	Gefunden
Brom    63.49	63.49 pCt.

Ebenso wenig entstand eine bromirte Base, als man 1 g Oxytrimethyldiaminchlorhydrat mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure 3 Stunden lang auf 200° erhitzte. — Erfolgreicher erwies sich

3. rauchende Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt). Vermischt man 15 g Diphtalylkörper mit 45 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure, so erhält man eine klare Lösung, welche nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei geseht; die Krystalle sind eine lockere Verbindung der beiden Stoffe und werden durch Wasser unter Abscheidung des bromfreien Körpers wieder zerlegt. Erhitzt man aber die erwähnte Mischung im Rohr 4 Stunden lang auf 200—210° und behandelt den Rohrinhalt genau wie unter 2. angegeben worden ist, so entsteht eine wasserlösliche Salzmasse von 13.5 g, welche man in 40 ccm heissem 96-pCt. Alkohol unter Zusatz von 4 ccm Wasser löst; die Lösung scheidet beim Erkalten glänzende, anscheinend quadratische Täfelchen ab, welche sich wenig oder nicht in wasserfreiem Alkohol, leicht in Wasser lösen. Sie verwandeln sich bei 210 bis 215° unter starker Gasentwicklung in einen Schaum und erwiesen sich bei der Analyse als das gesuchte



Ber. für $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}_3$	Gefunden		
	I.	II.	
C    11.43	12.03	—	pCt.
H    3.49	3.79	—	»
Br   76.19	—	76.19	»

Zur genaueren Kennzeichnung des bromirten Diamins wurden folgende Salze dargestellt:

1. Das Pikrat,  $C_3H_9BrN_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ , fällt auf Zusatz von Pikrinsäurelösung aus, löst sich in heissem Wasser und schießt beim Erkalten desselben in gezahnten Krystallen an, welche von etwa  $200^0$  ab erweichen und bei  $215 - 217^0$  unter Schäumen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Ber. für $C_{15}H_{15}N_6BrO_{14}$	Gefunden
Br 13.09	13.12 pCt.

2. Das Goldsalz,  $C_3H_9BrN_2 \cdot (HClAuCl_3)_2$ . Das Bromhydrat wird durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorhydrat verwandelt und die Lösung eingedampft, wobei letzteres als Salzkruste zurückbleibt. Man löst es in warmer, starker Salzsäure und versetzt mit Chlorgoldlösung, wonach sich allmählich rhombische, nahezu quadratische Täfelchen ausscheiden, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure ergaben:

Ber. für $C_3H_{11}BrN_2Cl_8Au_2$	Gefunden	
	I.	II.
Au 47.20	45.91	46.27 pCt.

3. Das Platinsalz,  $C_3H_9BrN_2 \cdot H_2PtCl_6$ , wird aus einer salzsauren Lösung des Chlorhydrates (s. vorher) in orangegelben Blättchen erhalten:

Ber. für $C_3H_{11}BrN_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 34.52	34.25 pCt.

4. Das Ferrocyanat,  $(C_3H_9BrN_2)_2H_4FeCy_6$ , scheidet sich nach dem Vermischen warmer Lösungen des Bromhydrates und Kaliumferrocyanates allmählich in nahezu farblosen, körnigen Krystallen (anscheinend Combination von Würfel mit Octaëder) aus; bei  $100^0$  getrocknet enthielten sie:

Ber. für $C_{12}H_{22}Br_2N_{10}Fe$	Gefunden
Fe 10.73	10.55 pCt.