

Wie ein Blick auf diese Formeln zeigt, sind die im Diaminohexan mit den Aminogruppen verbundenen Kohlenstoffatome durch die Reduction asymmetrisch geworden und ausserdem nehmen diese beiden Kohlenstoffatome in dem Moleküle der Base vollkommen gleichwerthige Stellungen ein. Das Molekül ist also in dieser Beziehung analog gebaut, wie das der Weinsäure. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass ähnlich wie es für die Reduction des Diphenylhydrazons der Dioxyweinsäure zu Diaminobernsteinsäure¹⁾ nachgewiesen worden ist, auch die Reduction des Acetylacetondiphenylhydrazons zu zwei isomeren Diaminohexanen führe, deren Isomerie derjenigen von racemischer Diaminobernsteinsäure und Mesodiaminobernsteinsäure, resp. von Traubensäure und Mesoweinsäure analog sei.

Das Diaminohexan war früher als eine bei 175° siedende Flüssigkeit beschrieben worden und auch erneute Versuche haben gezeigt, dass das aus Acetylaceton erhaltene Product, soweit es überhaupt die Eigenschaften eines Diamins zeigt, innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen überdestillirt, so dass es dem Siedeverhalten nach völlig als einheitlicher Körper erscheint.

Es ist uns nun aber gelungen, das Benzoylirungsproduct der Base von der Zusammensetzung $C_6H_{14}N_2(CO.C_6H_5)_2$ in zwei Isomere zu zerlegen, von denen das Eine in Alkohol ziemlich viel leichter löslich ist und um ca. 45° niedriger schmilzt als das andere. Wir unterscheiden diese beiden Producte bis auf weiteres als φ - und χ -Dibenzoyldiaminohexan²⁾, wobei das höher schmelzende und schwerer lösliche mit φ bezeichnet sei. Diese beiden Dibenzoylderivate lassen sich durch Erhitzen mit Salzsäure auf 145° spalten und liefern dabei zwei Diaminobasen, von denen jede bei erneuter Benzoylirung nur mehr ein Dibenzoylderivat liefert und zwar dasjenige, aus welchem sie abgespalten war. Wir unterscheiden daher auch diese Diaminohexane durch die Zeichen φ und χ .

Die beiden Basen zeigen nun in der That sehr nahe übereinstimmende Siedepunkte. Wir fanden bei dem φ -Diaminohexan (entsprechend dem höher schmelzenden φ -Dibenzoylderivat) den Siedepunkt 175.5° unter einem Druck von 753 mm, bei dem χ -Diaminohexan (entsprechend dem niedriger schmelzenden χ -Dibenzoylderivat) unter 752 mm Druck den Siedepunkt 174.5 — 175° (Quecksilberfaden beide Male ganz im Dampf).

Wie in den Benzoylproducten unterscheiden sich die beiden Diaminohexane auch in anderen Derivaten. Soweit wir bisher consta-

¹⁾ Farchy und Tafel, diese Berichte 26, 1890.

²⁾ Nachdem die ersten Buchstaben und das ω des griechischen Alphabets vielfach bei rationellen Bezeichnungen verwendet sind, halte ich es für zweckmässig, zur vorläufigen Unterscheidung von Isomeren die Zeichen φ , χ und ψ zu verwenden.

tiren konnten, sind die χ -Derivate durchgehend leichter löslich als die φ -Derivate. Einigermassen genauer haben wir jedoch diese Verhältnisse nur noch bei den Chloroplatinaten untersucht.

Durch diese Resultate ist sicher festgestellt, dass das früher durch Reduction von Acetonylaceton-Diphenylhydrazon erhaltene Diaminohexan aus zwei Isomeren besteht. Dafür aber, dass diese Isomerie, wie zu vermuthen, derjenigen von Traubensäure und Mesoweinsäure entspricht, kann der Beweis erst dann als erbracht gelten, wenn es gelungen ist, das Eine der Isomeren in zwei optisch active Antipoden zu spalten, während das andere sich einer solchen Spaltung unzugänglich erwiesen hat. Solche Versuche sind bis jetzt erfolglos gewesen. Sie werden ausserordentlich erschwert durch die Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen der beiden Basen. Der Weg, Acetessigester, Diacetbernsteinsäureester, Acetonylaceton, Diphenylhydrazon, Reduction und Trennung der Diaminohexane von Dimethylpyrrolidin, Benzoylirung und fractionirte Krytallisation der isomeren Benzoylproducte, endlich Spaltung mit Salzsäure ist leider ein sehr weiter und beschwerlicher. Trotzdem sollen die Versuche fortgesetzt werden.

Die Structuridentität der beiden Diaminohexane kann übrigens kaum einem Zweifel unterliegen. Spricht schon die überaus grosse Uebereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Basen für dieselbe, so lässt sie sich direct erweisen dadurch, dass beide bei der Abspaltung von Ammoniak Dimethylpyrrolidin liefern. Bei gleicher Structur ist aber für die Isomerie der beiden Diaminohexane kaum eine andere als die mehrfach erwähnte Auslegung möglich.

Wenn also in der That die beiden isomeren Diaminohexane den beiden inactiven Dioxysterneinsäuren analog sind, so darf es wohl als ein Resultat von allgemeinerem Interesse hervorgehoben werden, dass die Siedepunkte dieser Isomeren sehr nahe übereinstimmen und dass sie ziemlich energische Behandlung, so die Destillation bei gewöhnlichem Druck, die Spaltung ihrer Benzoylderivate mit Salzsäure bei 145°, ertragen, ohne dass sich das Eine in das andere umwandelt.

Bisher ist unseres Wissens nur ein Paar derartiger Isomeren bekannt, die sich destilliren lassen: Die Aethylester der Mesoweinsäure und Traubensäure. Auch bei ihnen haben sich die Siedepunkte¹⁾ sehr nahe übereinstimmend gezeigt. Bei der völligen Verschiedenheit der chemischen Natur der beiden Versuchsobjekte, darf man das übereinstimmende Versuchsergebniss wohl verallgemeinern und den Satz aufstellen, dass zwei Stoffe, welche sich nur durch eine Iso-

¹⁾ Vergl. Anschütz, diese Berichte 21, 519. Der Traubensäureester siedet 157° unter 11.5 mm Druck, der Mesoweinsäureester bei 156° unter 14 mm Druck.

merie nach Art der Traubensäure und Mesoweinsäure unterscheiden, sehr annähernd die gleichen Siedepunkte besitzen.

Schliesslich wollen wir nicht unerwähnt lassen, dass nach der Theorie bei der Reduction des Acetylaceton-diphenylhydrazons sowohl, als auch aus den beiden Diaminohexanen, die Entstehung zweier stereoisomerer Dimethylpyrrolidine möglich ist. Wir haben diese Frage noch nicht eingehend untersucht.

Trennung der isomeren Diaminohexane.

Zur Bereitung der Benzoylproducte verwendet man vortheilhaft direct das bei der Trennung von Diaminohexan vom Dimethylpyrrolidin gewonnene Diaminohexan-Oxalat¹⁾. Dasselbe wurde in 20 Th. Wasser und 1 Th. Aetznatron gelöst und in der Kälte mit 2 Th. Benzoylchlorid geschüttelt, wobei sich die Benzoylderivate krystallinisch abscheiden. Schliesslich wurde unter Schütteln Natroulauge bis zur bleibenden alkalischen Reaction zugesetzt, filtrirt und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an trockenem Dibenzoylproduct betrug 1.3 Theile.

Diese Substanz wurde in möglichst wenig siedendem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die weitaus grösste Menge des φ -Dibenzoyldiaminohexans in weissen, verfilzten Nadeln ab, während das γ -Dibenzoyldiaminohexan in Lösung bleibt und erst aus der stark eingeeengten Flüssigkeit beim Erkalten krystallisirt. Beide Dibenzoylderivate wurden zur weiteren Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Zur Spaltung wurden die Dibenzoylproducte mit der 10-fachen Menge concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden lang auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von Benzoësäure und wenig ungespaltenem Product abfiltrirt und die Lösung zum Syrup eingedampft. Der Syrup wurde in einem Fractionskölbchen zunächst im 150° heissen Oelbade so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr überging, dann wurde überschüssiges gepulvertes Kali zugesetzt und das Oelbad bis 220° erhitzt. Das nunmehr übergelende Destillat wurde wiederum mit gepulvertem Kali und zugleich mit Aether versetzt, die ätherische Flüssigkeit von der unterstehenden alkalischen Lösung abgehoben und nochmals mit Kali getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde über Baryumoxyd destillirt, welches nur mehr sehr wenig Wasser aufnahm.²⁾

¹⁾ Diese Berichte 22, 1858.

²⁾ Bei einem andern Versuche (mit φ -Diaminohexan) wurde das wasserhaltige, bei der Destillation des Salzes mit Kali übergelende Oel direct mit grossen Mengen Baryumoxyd versetzt und destillirt. Dabei wurde aber eigenthümlicher Weise ein grosser Theil in Dimethylpyrrolidin verwandelt.

φ -Diaminohexan.

Die über Baryumoxyd destillirte Base siedet unter einem Druck von 753 mm bei 175.5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}N_2$.

Procente: C 62.07, H 13.79.

Gef. » » 61.90, » 14.02.

Im Uebrigen zeigt das Diamin die Eigenschaften, welche früher für das direct aus Acetylaceton-diphenylhydrazon erhaltene Product angegeben wurden. Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge liefert es ausschliesslich das bei 238° schmelzende φ -Dibenzoylderivat. Bei der Destillation des salzsauren Salzes entsteht Dimethylpyrrolidinhydrochlorat neben Salmiak. Auch bei der Destillation der Base über Baryt geht ein Theil derselben in Dimethylpyrrolidin über. Da die Menge des gebildeten Pyrrolidinderivates desto grösser war, je mehr Wasser die mit Baryt destillirte Base enthielt, wird die Ammoniak abspaltende Wirkung wohl dem Barythydrat zuzuschreiben sein.

Chloroplatinat des φ -Diaminohexans. Das Salz fällt in gelben Kryställchen aus, wenn salzsaures Diamin und Platinchlorid in nicht gar zu verdünnter Lösung zusammengebracht werden. Es löst sich in ungefähr 147 Theilen siedenden Wassers auf und krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theil aus. Es zersetzt sich bei etwa 230° ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{18}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 37.02.

Gef. » » 37.13.

Dibenzoylderivat des φ -Diaminohexans. Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Product bildet feine weisse, verfilzte Nadeln und schmilzt bei 238° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Procente: C 74.07, H 7.40, N 8.64.

Gef. » » 73.42, » 7.34, » 8.71.

Das φ -Dibenzoyldiaminohexan ist in etwa der 60fachen Menge siedenden Alkohols löslich, in kaltem viel schwerer. Methylalkohol, Chloroform und insbesondere Eisessig lösen die Substanz ebenfalls ziemlich leicht, von Essigester, Aceton und Benzol wird sie schwer, von Aether und Wasser fast gar nicht aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Product schon in der Kälte auf, beim starken Erhitzen färbt sich die Lösung braun, aber auf Wasserzusatz fällt der Haupttheil der Substanz unverändert wieder aus.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das φ -Dibenzoylproduct gegen concentrirte Salzsäure, zunächst löst die Säure reichliche Mengen der Substanz auf, welche durch Wasser aus dieser Lösung sofort wieder gefällt werden. Wird aber die kalt bereitete concentrirt salzsaure

Lösung kurze Zeit sich selbst überlassen, so krystallisiren charakteristisch geformte Blättchen in reichlicher Menge aus. Dieselben sind salzsäurefrei, sie zeigen den gleichen Schmelzpunkt 238° wie die ursprüngliche Substanz, lösen sich aber auch nach sorgfältigem Pulvern nicht mehr in Salzsäure auf. Ebenso löst sich die Substanz schwerer oder wenigstens langsamer in kochendem Alkohol auf, als die ursprüngliche; beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt aber wieder der salzsäurelösliche Körper aus. Es scheint also letzterer innerhalb der salzsauren Lösung in eine isomere Modification übergeführt zu werden. Dieselbe Umwandlung erfährt die aus Alkohol krystallisirte Substanz beim Schmelzen, woraus sich die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte der beiden Modificationen erklärt. Welcher Art diese »Modificationen« seien, darüber wissen wir heute nichts auszusagen.

Das Benzoylproduct wird von Salzsäure auch bei längerem Kochen kaum gespalten, auch 6stündiges Erhitzen auf 140° liess noch die Hälfte der Substanz unverändert, erst bei 145° tritt glatte Spaltung ein.

χ -Diaminohexan.

Das χ -Diaminohexan siedet unter einem Druck von 752 mm zwischen 174.5 und 175° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}N_2$.

Procente: C 62.07, H 13.79.

Gef. » » 62.16, » 14.10.

Die Base ist im Uebrigen von dem φ -Derivat kaum zu unterscheiden. Vermuthlich waren übrigens unserem Product kleine Mengen dieses Isomeren beigemischt, denn die vollkommene Befreiung des leichter löslichen χ -Dibenzoylderivates vom schwerer löslichen φ -Derivat durch fractionirte Krystallisation dürfte kaum zu erwarten sein. Auf eine solche Beimengung deuten ja auch die Siedetemperatur der Base selbst und die Schmelztemperatur des Benzoylproductes. Dass diese Beimengung aber jedenfalls nur gering ist, erhellt daraus, dass wir aus der analysirten Base bei nochmaliger Benzoylirung direct ein Benzoylderivat erhielten, welches durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol seinen Schmelzpunkt nur ganz wenig mehr änderte.

Chloroplatinat des χ -Diamidohexans. Das Salz ist in Wasser ziemlich viel leichter löslich, als das entsprechende φ -Derivat und daher wird nur eine ziemlich concentrirte Lösung der Base durch Platinchlorid sofort gefällt. Der Niederschlag löst sich in etwa 33 Theilen kochenden Wassers. Er schmilzt bei 211° unter Zersetzung.

Ber. für $C_6H_{16}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 37.02.

Gef. » » 37.19.

Dibenzoylderivat des χ -Diaminohexans. Das aus Alkohol krystallisirte Product schmolz zwischen 193 und 198°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Procente: C 74.07, H 7.40, N 8.64.

Ber. » » 74.03, » 7.39, » 8.65.

Der Körper löst sich schon in etwa 10 Theilen siedenden Alkohols. Ueberhaupt wird die Substanz von all den beim φ -Derivat angegebenen Lösungsmitteln, ausser etwa Wasser, ziemlich viel leichter aufgenommen als dieses. Doch ist die Löslichkeit in Aether auch hier noch sehr gering.

Von concentrirter Salzsäure wird sowohl das aus Alkohol krystallisirte, wie das geschmolzene χ -Benzoylproduct schon in der Kälte gelöst. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich bei längerem Stehen allerdings auch hier ein krystallinischer Niederschlag ab, derselbe unterscheidet sich aber vom ursprünglichen Producte nicht deutlich. Die beim φ -Derivat beobachteten zwei Modificationen konnten also hier nicht sicher nachgewiesen werden. Bezüglich der Spaltung beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure verhält sich das χ -Dibenzoylderivat wie das φ -Derivat.

82. F. Mylius: Jodstärke und Jodcholsäure.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor 8 Jahren habe ich nachgewiesen¹⁾, dass die blaue Jodstärke nicht, wie man bis dahin annahm, ein blosses Additionsproduct aus Stärke und Jod sei, sondern dass sie auch noch Jodwasserstoff oder deren Salze als integrirenden Bestandtheil enthalte. Die Substanz konnte in Analogie gestellt werden mit einer neu aufgefundenen blauen Verbindung, der Jodcholsäure, welche ausser der Gallensäure ebenfalls sowohl Jod als jodwasserstoffsäures Salz enthält. Beide Stoffe sind durch Wasser dissociirbar; sie gehören einer noch kaum gekannten Classe blauer Farbstoffe an, für welche, wie es scheint, der Complex $HJ(J_4)$ charakteristisch ist.

Mit der Jodstärke haben sich inzwischen eine ganze Reihe von Chemikern²⁾ beschäftigt, welche zum Theil meine Angaben bestätigt,

¹⁾ F. Mylius, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 306; diese Berichte 20, 683.

²⁾ N. B. Stocks, Chem. News 56, 212 und 57, 183; diese Berichte 21, Ref. 479. Meinecke, Chem.-Ztg. 18, 157; diese Berichte 27, Ref. 205. F. Seyfert, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 15; diese Berichte 21, Ref. 298. Rouvier, Compt. rend. 114, 128, 749 u. 1366; diese Berichte 25, Ref. 110, 501, 724; Compt. rend. 117, 281 u. 461; diese Berichte 26, Ref. 696, 816; Compt. rend. 118, 743. C. Lonnes, Zeitschr. f. analyt. Chem. 33, 409; diese Berichte 28, Ref. 27.