

70. T. Haga und R. Majima: Ueber einige Anhydrobasen aus Diaminen der Fettreihe.

(Eingegangen am 13. Januar 1903; mitgetheilt in der Sitzung am 12. Januar von Hrn. O. Diels.)

A. W. Hofmann hat zuerst die Anhydrobasen aus Diaminen der Fettreihe in der Weise dargestellt, dass die Diacetylverbindungen der Letzteren in einem Strom trocknen Salzsäuregases über den Schmelzpunkt erhitzt wurden<sup>1)</sup>. Er hat dadurch aus Diacetyläthyldiamin und Diacetyltrimethylendiamin Aethylenäthyldiamin bezw. Trimethylenäthyldiamin gewonnen. Es gelang ihm jedoch nicht, das Letztere im reinen Zustand isolirt zu erhalten; die Existenz desselben wurde nur durch die Bestimmung von Platin und Gold in den Doppelchloriden bewiesen. Er hat ferner keine Bestimmung des Stickstoffs oder des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ausgeführt. Einige Jahre später publicirte A. Ladenburg eine neue Methode zur Gewinnung dieser Anhydrobasen durch trockne Destillation eines Gemisches von salzsaurem Diamin und Natriumacetat. Mit Hilfe dieses Processes stellte er Aethenyldiamin dar, das er Lysidin nannte, auf Grund seines bemerkenswerthen Verhaltens, ein sehr leicht lösliches Harnsäuresalz zu bilden<sup>2)</sup>. Seine Schüler G. Baumann<sup>3)</sup> und E. Klingenstein<sup>4)</sup> haben nachher auf diese Weise Dimethyl- und Methyläthyl-Glyoxalidin, sowie Aethyl- und Propyl-Glyoxalidin gewonnen. Dieselbe Methode wurde seitdem durch den Einen von uns, gemeinschaftlich mit C. Harries, auf 2.4-Diaminopentan ausgedehnt, mit genügender Ausbeute an den entsprechenden Anhydrobasen, deren Nitrate sich als leicht krystallisirbar und demgemäss zur Isolirung der Basen besonders geeignet erwiesen<sup>5)</sup>. Wir kamen nun auf den Gedanken, dass auch Trimethylenäthyldiamin wahrscheinlich ein gut krystallisirbares Nitrat liefere, sodass es ein bequemes Mittel zur Gewinnung von Trimethylenäthyldiamin in reinem Zustand aus salzsaurem Trimethylendiamin abgeben könnte. Die Ergebnisse unserer Experimente bestätigten diese Erwartung. Die Ausbeute war jedoch nicht so befriedigend wie wir erwarteten, und entsprach nur etwa 50 pCt. der theoretischen; dabei trat Diacetyltrimethylendiamin als hauptsächlichstes Nebenproduct auf. Während im Falle des Glyoxalidins keine Angaben über die entsprechende Diacetylverbindung gemacht wurden, haben G. Baumann und E. Klingenstein die Bildung der Diacetyldiamine bei der Darstellung der Homologen des Glyoxa-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2332 [1888].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2952 [1894].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1173 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1176 [1895].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 32, 1195 [1899].

lidins stets beobachtet. Wir bemerkten die interessante Thatsache, dass auch harnsaures Trimethylenäthyldiamin in Wasser auffallenderweise leicht löslich ist. Wir haben ferner die Gewinnung der Anhydrobase aus Tetramethyldiamin mittels der oben angeführten Methode versucht und vermochten dieselbe ebenfalls zu erhalten. Der Ertrag ist leider noch spärlicher, weil Diacetyltetramethyldiamin das Hauptprodukt der Reaction bildet. Alle diese Thatsachen weisen, wie uns scheint, darauf hin, dass auch bei der Methode Ladenburg's Diacetyldiamin als Zwischenproduct auftritt, sodass die Reaction analog wie bei der Hofmann's verläuft, und ferner, dass die Leichtigkeit, mit welcher die Diamine in die entsprechenden Anhydrobasen übergehen, in dem Maasse abnimmt, wie die Zahl der die Aminoradicale trennenden Kohlenstoffatome über zwei zunimmt.

Salzsaures Trimethyldiamin,  $(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_2, \text{HCl})_2$ .

Dieser Körper wurde, nach der Vorschrift von E. Fischer und Koch, durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trimethylenbromid dargestellt<sup>1)</sup>. Etwa 100 g Bromid lieferten 22 g salzsaures Salz, entsprechend ca. 30 pCt. der theoretisch verlangten Menge. Es schmilzt im Capillarröhrchen bei 243°; dieser Schmelzpunkt blieb völlig constant trotz wiederholtem Abkühlen und Schmelzen. Auch andere Eigenschaften stimmten mit den Angaben E. Fischer's und Koch's gut überein.

Aethenyltrimethyldiamin ( $\mu$ -Methyl-tetrahydropyrimidin),



5 g getrocknetes und gepulvertes, salzsaures Trimethyldiamin (1 Mol.) wurde innig gemischt mit 8 g frisch geschmolzenen und gepulverten Natriumacetats (3 Mol.). Das Gemisch wurde zuerst in einer kleinen Retorte im Oelbade bis 240° Badtemperatur, und dann einige Minuten über der directen Flamme erhitzt. Schon im Bade fing der Inhalt der Retorte zu schmelzen an. Einige Cubikcentimeter der klaren Flüssigkeit wurden abdestillirt und darin unter anderen Trimethyldiamin, Essigsäure und Aceton gefunden. Beim Erhitzen über directer Flamme ging eine etwas hellbraun gefärbte Flüssigkeit über. Das Erhitzen wurde nun unterbrochen, und nach völligem Abkühlen der Inhalt der Retorte abermals unter ca. 20 mm Druck über directer Flamme der Destillation unterworfen. Das Destillat war schwach braun gefärbt, und die letzte Portion desselben erstarrte in der Seitenröhre der Retorte. Verschiedene Antheile des Destillats wurden nun vereinigt, in ein wenig Wasser gelöst und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 232, 222.

mit überschüssiger Natronlauge geschüttelt. Die braun gefärbte, ölige Schicht wurde von der alkalischen Lösung abgetrennt und unter vermindertem Druck (ca. 20 mm) destillirt. Das erste Destillat bestand aus Wasser mit Beimengung von Trimethylendiamin; ca. 50 pCt. der Letzteren liessen sich dadurch zurückgewinnen. Als die Badtemperatur auf ca. 170° stieg, ging eine Flüssigkeit über, welche sofort in der Seitenröhre des Destillirkolbens krystallisirte; daher ist es zweckmässig, die Destillation im Anschütz'schen Kolben vorzunehmen. Gegen 200° Badtemperatur hörte die Destillation auf, aber über 270° erschien eine syrupöse Flüssigkeit, die sofort in der Seitenröhre krystallisirte. Das erste Destillat, welches zwischen 170—200° übergang, war eine stark, etwas nach Ammoniak, riechende Base, löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, aber schwieriger in Aether und Benzol. Das Chlorid und Sulfat waren sehr hygroskopisch; das Nitrat krystallisirte in schönen Prismen und war völlig beständig in trocken, aber etwas hygroskopisch in feuchter Luft. Die zwischen 170—200° übergehende Fraction lieferte ca. 3 g fast reinen Nitrats, entsprechend etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute. Umkrystallisirt aus Wasser, zeigte es einen Schmelzpunkt von 109—110°. Die Analyse ergab folgende Zahlen, die mit denen von salpetersaurem Aethenyltrimethylendiamin gut übereinstimmen.

0.2176 g Sbst.: 0.2988 g CO<sub>2</sub>, 0.1325 g H<sub>2</sub>O. — 0.1025 g Sbst.: 22.8 ccm N (15°, 762 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 37.21, H 6.89, N 26.12.

Gef. » 37.45, » 6.76, » 26.09.

Die freie Base<sup>1)</sup> lässt sich aus dem Nitrat mittels concentrirter Natronlauge darstellen. Als das ausgeschiedene Oel zweimal in vacuo fractionirt wurde, lieferte es eine krystallinische Base, die unter 12 mm Druck zwischen 120—126° siedete. Sie wurde zwei Wochen lang über Baryumoxyd gehalten und zeigte dann einen Schmelzpunkt von ca. 72—74°.

0.1003 g Sbst.: 0.2256 g CO<sub>2</sub>, 0.0906 g H<sub>2</sub>O. — 0.1343 g Sbst.: 32.6 ccm N (15.5°, 760.7 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.12, H 10.27, N 28.61.

Gef. » 61.34, » 10.11, » 28.23.

<sup>1)</sup> Es erwies sich als unthunlich, die Chloroformlösung der Aethenylbase mit Kaliumcarbonat oder Natriumsulfat zu trocknen, weil die Base sich beim Verdunsten des Lösungsmittels nicht mehr krystallinisch abscheidet. Eine braune, zähe Masse blieb dabei zurück, aus welcher wohl hygroskopische Krystalle des Chlorides der Aethenylbase erhalten werden konnten, aber nur ein kleiner Bruchtheil der freien Base durch Destillation in vacuo zurückgewonnen wurde. Augenscheinlich fand eine Reaction zwischen der Base und Chloroform statt.

**Oxalat.** Dieses Salz wurde in der Weise dargestellt, dass die alkoholische Lösung der Base mit in Alkohol gelöster, wasserfreier Oxalsäure versetzt und dann durch Aether gefällt wurde, wobei das Oxalat sich in schönen, seidenglänzenden Nadeln, die bei  $119^{\circ}$  schmelzen, abschied. Es ist hygroskopisch.

0.1109 g Sbst.: 0.1819 g  $\text{CO}_2$ , 0.0652 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1322 g Sbst.: 17 ccm N ( $15^{\circ}$ , 758 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 44.64, H 6.43, N 14.92.  
Gef. » 44.72, » 6.57, » 14.94.

**Pikrat.** Versetzt man die etwas concentrirte, alkoholische Lösung der Base mit einer ebenfalls concentrirten, alkoholischen Pikrinsäurelösung, so entstehen gelbe, abgeplattete Prismen des Pikrates, welche bei  $152^{\circ}$  schmelzen und sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser lösen.

0.1414 g Sbst.: 24.7 ccm N ( $8^{\circ}$ , 768 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_7$ . Ber. N 21.50. Gef. N 21.22.

**Chloroplatinat.** Dieses Salz ist in Wasser löslich; es krystallisirt in orange gefärbten, kurzen Prismen, die bei  $206\text{--}207^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

0.1222 g Sbst.: 0.0391 g Pt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 32.2. Gef. Pt 32.0.

**Harnsäuresalz.** Die wässrige Lösung der Base löst eine erhebliche Menge Harnsäure. Von dieser wurde so viel zugesetzt, dass sie sich nicht mehr löste, dann filtrirt und das Filtrat in einem Vacuumexsiccator abgedunstet. Eine weisse, pulvrige Substanz blieb zurück, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in Form von kleinen Octaëdern erhalten wurde. Das Salz ist in weniger als 4 Theilen Wasser löslich.

0.1258 g Sbst.: 33.3 ccm N ( $13^{\circ}$ , 765 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_3$ . Ber. N 31.63. Gef. N 31.53.

**Diacetyl-trimethyldiamin,  $(\text{CH}_3)_3(\text{NH}\cdot\text{COCH}_3)_2$ .**

Das zweite, bei über  $270^{\circ}$  Badtemperatur übergehende Destillat wog 0.6 g. Es ist neutral gegen Reagenspapier und löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, die bei  $101^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen, übereinstimmend mit denen für Diacetyltrimethyldiamin:

0.1332 g Sbst.: 0.2610 g  $\text{CO}_2$ , 0.1067 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1260 g Sbst.: 19.6 ccm N ( $15^{\circ}$ , 746 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 53.16, H 8.98, N 17.72.  
Gef. » 53.44, » 8.86, » 17.78.

H. Strache<sup>1)</sup> beschrieb früher diesen Körper und gab den Schmelzpunkt zu 79° an. Um diese grosse Differenz in den Schmelzpunkten aufzuklären, haben wir die Substanz nach der vom genannten Autor benutzten Methode dargestellt, d. b. durch mehrstündiges Kochen von Trimethylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Wir haben hierbei eine Substanz erhalten, die im Schmelzpunkt und ihren sonstigen Eigenschaften mit unserem eigenen Präparat vollkommen übereinstimmte. Wir sind daher geneigt anzunehmen, dass die Zahl H. Strache's nicht richtig ist. Möglicherweise dürfte hier ein Druckfehler vorliegen.

Diacetyltrimethylendiamin ist schwach basisch und giebt ein krystallinisches Oxalat, wenn man die alkoholische Lösung mit in Alkohol gelöster, wasserfreier Oxalsäure versetzt und mit Aether fällt. Es krystallisirt in kurzen Nadeln, die bei 126° schmelzen.

0.1555 g Sbst.: 0.2490 g CO<sub>2</sub>, 0.0925 g H<sub>2</sub>O. — 0.1608 g Sbst.: 16.5 ccm N (21°, 750 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 43.51, H 6.50, N 11.31.

Gef. » 43.67, » 6.61, » 11.46.

Wir haben noch eine Darstellung von Diacetyltrimethylendiamin nach der von Hofmann befolgten Methode ausgeführt, um zu sehen, ob dabei die Ausbeute besser ausfällt, als nach der Methode Ladenburg's.

Diacetyläthylendiamin wurde auf 180° erhitzt und durch die geschmolzene Masse trocknes Salzsäuregas drei Stunden lang hindurchgeleitet. Concentrirte Natronlauge wurde dann zum abgekühlten Retorteninhalte zugesetzt und das ausgeschiedene, von der alkalischen Lösung abgetrennte Oel sofort der Destillation unterworfen. Das erste Destillat bestand aus Aethenylbasen, deren Ausbeute nach Ueberführung in das Nitrat etwa 30 pCt. der theoretischen betrug. Die Methode ist also gut brauchbar, obschon sie entschieden dem Verfahren Ladenburg's nachsteht. Der letzte Antheil des Destillats enthielt Beimengungen von anderen basischen Substanzen, unter welchen sich ein Körper vorfand, der ein in Alkohol schwer lösliches und bei 141° schmelzendes Oxalat lieferte. Dieser konnte wegen zu geringer Menge leider nicht näher untersucht werden.

Diacetyltetramethylendiamin, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NH.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Nachdem uns bei einem  $\alpha,\gamma$ -Diamine die Darstellung der Anhydrobasen ohne Schwierigkeit gelungen war, erschien es uns von einigem Interesse, zu untersuchen, ob  $\alpha,\delta$ -Diamine, z. B. Tetramethylendiamin, bei ähnlicher Behandlung ebenfalls Anhydrobasen erzeugen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2365 [1888].

Tetramethyldiamin wurde, nach dem Vorgange Ladenburg's, durch Reduction von Aethylencyanid in alkoholischer Lösung mittels metallischen Natriums dargestellt<sup>1)</sup>. Das salzsaure Salz dieser Base wurde mit Natriumacetat zum Schmelzen erhitzt, ganz in gleicher Weise, wie bei dem salzsauren Trimethyldiamin angegeben worden ist. Ein klares Destillat, welches ein wenig Diamin enthielt, ging über, und beim Abkühlen traten grosse, krystallinische Streifen an der Wand des Kolbens nahe über der geschmolzenen Masse auf. Als das Erhitzen des Kolbens unter ca. 12 mm Druck über directer Flamme fortgesetzt wurde, destillirte eine syrupöse Flüssigkeit ab, die sofort im Hals der Retorte zu Krystallen erstarrte. Die Letzteren, mit ein wenig Wasser aufgenommen und mit concentrirter Natronlange behandelt, schieden ein Oel ab, das aber sofort krystallisirte. Die alkalische Lösung wurde abfiltrirt und die Krystalle auf Thon getrocknet. Diese Verbindung ist in Wasser und Alkohol löslich, nicht aber in Aether. Löslich ist sie auch in heissem Chloroform, weniger in kaltem. Aus Wasser umkrystallisirt, erscheint sie in Form kleiner Prismen vom Schmelzpunkt 137°, die gegen Reagenspapier neutral sind. Die Menge betrug ca. 1.1 g. Die Analyse einer euen Tag im Vacuumexsiccator getrockneten Probe bewies, dass Diacetyltetramethyldiamin vorlag.

0.1285 g Sbst.: 0.2628 g CO<sub>2</sub>, 0.1031 g H<sub>2</sub>O. — 0.1415 g Sbst.: 19.4 ccm N (11°, 757.5 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 55.75, H 9.36, N 16.31.

Gef. » 55.78, » 8.98, » 16.22.

Aethenyltetramethyldiamin,  $(\text{CH}_2)_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix} = \text{C} \cdot \text{CH}_3$ .

Da die Krystallisation des Aethenyltetramethyldiamins augenscheinlich schwierig ist, während das Diacetyltetramethyldiamin leicht krystallisirt, wurde der Thon, auf welchem das Letztere entwässert worden war, mittels Wasser ausgezogen. Die so erhaltene Lösung wurde in vacuo bei einer Temperatur von 40—45° abgedunstet. Der zähe Rückstand wurde mit concentrirter Natronlauge behandelt und das dabei ausgeschiedene Oel in einem kleinen Destillirkolben unter 12 mm Druck destillirt. Zuerst gingen Wasser und Tetramethyldiamin über, dann folgte gegen 220° Badtemperatur eine syrupöse Flüssigkeit, die beim Neutralisiren mit Salzsäure und Zusatz von Goldchlorid ein gut krystallisirtes, salzsaures Golddoppelsalz lieferte. Dieser letztere Körper ist in heissem Wasser löslich, aber weniger in kaltem, und krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 157° liegt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 780 [1886].

0.1608 g Sbst.: 0.0692 g Au.

$C_6H_{12}N_2 \cdot H AuCl_4$ . Ber. Au 43.6. Gef. Au 43.1.

Das salzsaure Platindoppelsalz dieser Base ist in Wasser sehr leicht löslich.

0.0649 g Sbst.: 0.0195 g Pt.

$2 C_6H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 30.7. Gef. Pt 30.1.

Wir haben ferner eine kleine Menge von freier Aethenylbase isolirt, welche durch die fractionirte Destillation in vacuo direct von Diacetyltetramethyldiamin abgetrennt wurde. Jedoch konnten wir die freie Base wegen der geringen Ausbeute nicht näher studiren. Wir waren dennoch im Stande, das Pikrat darzustellen und eine vollständige Analyse desselben auszuführen, welche eine weitere Bestätigung unserer Ergebnisse lieferte. Das Pikrat ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt aus dem Letzteren in kurzen Prismen, welche bei  $138^\circ$  schmelzen.

0.1031 g Sbst.: 0.1531 g  $CO_2$ , 0.0380 g  $H_2O$ . — 0.1024 g Sbst.: 17.3 ccm N ( $16^\circ$ , 760 mm).

$C_6H_{12}N_2, C_6H_3N_3O_7$ . Ber. C 40.99, H 4.30, N 19.98.

Gef. » 40.50, » 4.12, » 19.62.

College of Science, University, Tokyo.

## 71. Joachim Biehringer und Albert Busch: Ueber gleichzeitige Oxydation und Reduction der Hydrazokörper.

(Eingegangen am 15. December 1902).

Die älteste Beobachtung über die gleichzeitige Bildung von Aminen und Azokörpern aus Hydrazoverbindungen rührt von A. W. Hofmann her; er fand, dass Hydrazobenzol, welches weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, sich in ein Gemenge von Anilin und Azobenzol umwandle<sup>1)</sup>. In analoger Weise geht Acetylhydrazobenzol unter dem Einflusse der Wärme über in Azobenzol und Acetanilid<sup>2)</sup>, Dinitrohydrazobenzol in Dinitroazobenzol und Nitranilin<sup>3)</sup> u. dgl.

Wir haben nun gefunden, dass die gleiche Spaltung sehr leicht eintritt, wenn man reines, aus Lignoïn umkrystallisirtes Hydrazobenzol mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre 6—8 Stdn. lang auf  $120-130^\circ$  erhitzt, gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Jahresbericht für 1863, 425.

<sup>2)</sup> D. Stern, Diese Berichte 17, 378 [1884].

<sup>3)</sup> J. Lermontoff, Diese Berichte 5, 235 [1872].