

Lösung stark alkalische Reaktion zeigt. Das Dimethyl-pentamethylen-tetramin ist mithin eine ziemlich starke Base. Hierdurch unterscheidet es sich wesentlich vom Hexamethylen-tetramin. Ferner besteht der bemerkenswerte Unterschied, daß während letzteres gegen Alkali recht beständig ist, durch Mineralsäuren aber leicht zersetzt wird, ist das Dimethyl-pentamethylen-tetramin sowohl gegen Säure als gegen Base unbeständig. Die wäßrigen Lösungen der Salze mit starken Säuren zersetzen sich sämtlich beim Erwärmen.

0.1742 g Sbst.: 0.2814 g CO<sub>2</sub>, 0.1402 g H<sub>2</sub>O. — 0.1199 g Sbst.: 27.7 ccm N (23°, 767 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. C 44.04, H 8.26, N 25.69.

Gef. > 44.06, > 8.94, > 26.29.

### 387. Peter Knudsen: Über Methylendiamin.

(Eingegangen am 1. Oktober 1914.)

Das Methylendiamin, CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, ist als freie Base dermaßen unbeständig, daß es sich bisher der Abscheidung in freiem Zustande widersetzt hat; aber auch irgend welche Salze dieser Verbindung sind meines Wissens bis jetzt nicht erhalten worden.

Einhorn<sup>1)</sup> hat die Bildung der freien Base aus Methylen-bis-trichloracetamid durch Zerlegung mit Kali nachgewiesen, konnte sie aber nur in Form ihrer Dibenzoyl-Verbindung fassen. Substitutionsprodukte der Base, z. B. die Tetramethyl-, die Tetraäthyl-Verbindung u. a., sind von Henry<sup>2)</sup> aus Formaldehyd und Aminen dargestellt worden.

Ich habe nun gefunden, daß die Darstellung von Salzen des Methylendiamins leicht gelingt, wenn man das Methylen-diformamid, CH<sub>2</sub>(NH.CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> mit Mineralsäuren in der Kälte verseift. Es scheint aber das Formamid das einzige Säureamid zu sein, dessen Methylenverbindung zur Bildung von Methylendiamin führt; das Methylen-diacetamid z. B. spaltet sich mit Säuren nach meiner Beobachtung in der Kälte, gerade so wie in der Wärme, in Formaldehyd<sup>3)</sup>, Essigsäure und Ammoniak. Ich habe ferner nachweisen können, daß z. B. das Methylen-diacetamid beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann eine vollständige Zersetzung erleidet, unter Bildung von Methylen-dibenzoat, während man beim Benzoylieren von Methylendiformamid nach derselben Methode Methylen-benzamid erhält. In der Di-

<sup>1)</sup> A. 343, 306. <sup>2)</sup> Bull. Acad. Royale de Belgique [3] 8, 200—208.

<sup>3)</sup> Vergl. Pulvermacher, B. 25, 1, 307 [1892].

formamid-Verbindung des Methylens ist der Stickstoff mithin erheblich fester mit der Methylengruppe verknüpft, als z. B. in der Diacetamidverbindung, ein Umstand, der für die leichte Bildung des Methylendiamins aus der ersteren ausschlaggebend sein dürfte.

Zur Darstellung des Methylen-diformamids löst man in einem geräumigen Kolben 60 g Trioxymethylen in 180 g Formamid und erhitzt die Lösung 4—5 Stunden am Rückflußkühler. Beim Erkalten krystallisiert eine große Menge Diformamid aus. Man saugt ab und destilliert, durch Erhitzen des Filtrats in einer Retorte bis zur Rotbraunfärbung, die größte Menge des noch vorhandenen unveränderten Formamids ab. Aus dem in der Retorte befindlichen rotbraungefärbten Rückstand scheidet sich abermals viel Methylen-diformamid aus, das durch Absaugen leicht genügend rein zu erhalten ist. Es bildet weiße Blättchen oder Tafeln, die bei 142—143° schmelzen.

0.2705 g Sbst.: 0.3487 g CO<sub>2</sub>, 0.1484 g H<sub>2</sub>O. — 0.0993 g Sbst.: 24.1 ccm N (19°, 762 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 35.29, H 5.88, N 27.45.

Gef. » 35.16, » 6.09, » 27.85.

Durch Benzoylieren des Methylen-diformamids nach Schotten-Baumann wird eine bei 220° schmelzende Verbindung erhalten, die alle Eigenschaften des Methylen-dibenzamids hat.

0.1891 g Sbst.: 0.4918 g CO<sub>2</sub>, 0.0979 g H<sub>2</sub>O. — 0.1724 g Sbst.: 16.9 ccm N (20°, 763 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.86, H 5.51, N 11.04.

Gef. » 70.93, » 5.75, » 11.27.

Zum Vergleich wurde Methylen-diacetamid in gleicher Weise benzoyliert. Es wurde ein klares, stark lichtbrechendes Öl erhalten, das bei 770 mm Barometerstand bei 342—344° unter Zersetzung destillierte, während bei 10—12 mm Druck der Sdp. 206—208° betrug. Das Produkt hielt sich zunächst sehr lange flüssig, so daß sämtliche Analysen mit der öligen Substanz ausgeführt werden konnten. Nach einiger Zeit erstarrte es und zeigte alsdann einen Schmelzpunkt von 42—43°. Später dargestellte Proben erstarrten sehr rasch. Die Analysen deuten auf Methylen-dibenzoat.

0.1931 g Sbst.: 0.4958 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O. — 0.2491 g Sbst.: 0.6397 g CO<sub>2</sub>, 0.1124 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.31, H 4.69.

Gef. » 70.02, 70.04, » 4.91, 5.01.

Für diese Verbindung gibt der Entdecker Descudé<sup>1)</sup> den Schmp. 99° an, Wegscheider und Späth<sup>2)</sup> 97—99°. Eine Molekularge-

<sup>1)</sup> C. r. 133, 371 ff. [1901].    <sup>2)</sup> M. 30, 825 ff. [1910].

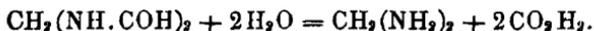
wichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung zeigte, daß die erhaltene Verbindung monomolekular ist.

Kryoskopie. 0.6098 g Sbst.: 21.1119 (Benzol): Depression 0.63.

$C_{13}H_{12}O_4$ . Ber. Mol.-Gew. 256. Gef. Mol.-Gew. 229.

Da die Konstitution der Verbindung keine Anhaltspunkte für die Annahme einer physikalischen Isomerie bietet, so bleibt nur übrig, die ziemlich beträchtliche Schmelzpunktdifferenz auf Verunreinigungen in der von mir dargestellten Verbindung zurückzuführen.

Zur Gewinnung des salzsauren Methylen-diamins trägt man das Methylen-diformamid bei ca.  $12^\circ$  in rauchende Salzsäure ein. Nach einiger Zeit schießen die Krystalle des Methyldiamin-Salzes in prachtvollen großen Prismen an. Eine wesentlich niedrigere Temperatur bewirkt erhebliche Verlangsamung des Prozesses, ohne die Ausbeute zu erhöhen. Aus 60 g Trioxymethylen und 180 g Formamid wurden 77 g Methylen-diformamid erhalten. Zur Zerlegung wandte man 500 g rauchende Salzsäure an und erhielt hierbei 57 g reines salzsaures Methyldiamin. Das Filtrat enthält viel Ameisensäure.



Es gelang bis jetzt nicht, aus dem salzsauren Salze die freie Base mittels Alkalis so abzuscheiden, daß sie in freiem Zustande zu fassen gewesen wäre. In wasserarmen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohol, ist sie dagegen hinlänglich beständig, um für Reaktionen verwendbar zu sein. Solche Lösungen des freien Methyldiamins zeigen einen an Ammoniak erinnernden, aber deutlich davon verschiedenen Geruch. Löst man salzsaures Methyldiamin in Wasser, so zersetzt es sich rasch, unter Entwicklung von Formaldehyd. Es ist ziemlich hygroskopisch.

0.5157 g Sbst.: 0.1862 g  $CO_2$ , 0.3129 g  $H_2O$ . — 0.1240 g Sbst.: 25.1 ccm N ( $20^\circ$ , 765 mm). — 0.3137 g Sbst.: 0.7528 g AgCl.

$CH_6N_2, 2HCl$ . Ber. C 10.08, H 6.72, N 23.53, Cl 59.66.

Gef. » 9.85, » 6.74, » 23.31, » 59.36.

Trägt man bei gleicher Temperatur das Methyldiformamid in starke Salpetersäure ein, so erhält man das Nitrat des Methylen-diamins. Es bildet Prismen, die beim Erhitzen auf dem Platinspatel nach vorhergehendem Schmelzen verpuffen.

0.0920 g Sbst.: 32.83 ccm N ( $19^\circ$ , 779 mm).

$CH_6N_2, 2HNO_3$ . Ber. N 32.56. Gef. N 32.83.

Das Sulfat wird beim Eintragen von Methylen-diformamid in 50-proz. Schwefelsäure erhalten. Es bildet kleine Kryställchen.

0.6020 g Sbst.: 0.1463 g  $CO_2$ , 0.2712 g  $H_2O$ . — 0.1918 g Sbst.: 26.5 ccm N ( $20^\circ$ , 760 mm). — 0.5173 g Sbst.: 0.9109 g  $BaSO_4$ .

$(\text{CH}_6\text{N}_2)_3(\text{SO}_4)_4$ . Ber. C 6.79, H 4.90, N 15.85,  $\text{SO}_4$  72.49.  
Gef. » 6.63, » 5.00, » 15.80, » 72.55.

Erhitzt man salzsaures Methylendiamin mit Formaldehydlösung, so entweicht Kohlensäure unter Bildung von salzsaurem Methylamin.

Fügt man zu einer wäßrigen Lösung des salzsauren Methylendiamins Natriumnitrit, so entweicht Stickstoffgas, und man beobachtet eine schaumartige Abscheidung, die in Äther aufgenommen werden kann. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie gelblich gefärbte Nadeln, die unscharf zwischen  $100^\circ$  und  $105^\circ$  schmelzen. Sie entwickelt mit starken Säuren nitrose Dämpfe.

Die Gesamteigenschaften des Produktes deuten darauf hin, daß es im wesentlichen aus dem von F. Mayer<sup>1)</sup> studierten Trinitroso-trimethylen-triamin besteht. Die zu niedrige Stickstoffzahl deutet auf Verunreinigung mit stickstoffärmeren Körpern, wahrscheinlich mit Dinitroso-pentamethylen-tetramin.

0.0778 g Sbst.: 31.6 ccm N ( $18^\circ$ , 768 mm).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$ . Ber. N 48.27. Gef. N 47.16.

Ich war mit dem Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Methylendiamin beschäftigt, als durch den Ausbruch des Krieges mein Laboratorium wegen Umwandlung unseres Anstaltsgebäudes in ein Militärlazarett geschlossen werden mußte. Ich hoffe, nachdem der Friede zurückgekehrt sein wird, bald über weitere Ergebnisse dieser Arbeit berichten zu können.

Bremen, Chem. Laboratorium der techn. Staatslehranstalten.

### 388. Hans Stobbe: Polymerisationen und Depolymerisationen in Lösungen.

(Eingegangen am 2. Oktober 1914.)

Styrol ist spontan noch nie vollständig in reines Metastyrol verwandelt worden; immer sind Reste des Ausgangskohlenwasserstoffes übrig geblieben. Diese Tatsache mußte zu der Vermutung führen, daß in solchen homogenen Systemen schließlich ein Gleichgewicht entstände, und daß also jeder Polymerisation als Gegenreaktion eine Depolymerisation zuwiderliefe. Für die Untersuchung dieser Frage schienen Lösungen geeigneter zu sein als die reinen Kohlenwasserstoffe selbst.

<sup>1)</sup> B. 21, 2883 [1888].