

98. N. Putochin:
Über eine verbesserte Methode zur Darstellung von Diaminen
und Amino-alkoholen.

[Aus d. Institut Pure Chem. Reagents, Moskau.]

(Eingegangen am 18. Januar 1926.)

In seinen schönen Arbeiten über die Verwendbarkeit des Phthalimid-Kaliums zur Durchführung verschiedener Synthesen beschrieb Gabriel auch eine Methode zur Darstellung von Diaminen. Durch Erwärmen von Phthalimid-Kalium mit dem Dibromid eines entsprechenden Kohlenwasserstoffs erhielt er *N*-substituierte Phthalimide, welche beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° glatt in Phthalsäure und Diamin zerfielen. Auf diese Weise synthetisierte Gabriel das Äthylen-¹⁾ und Trimethyldiamin²⁾ und später J. v. Braun das Pentamethyldiamin³⁾. Meine eigenen Versuche über die Darstellung von Äthyldiamin nach Gabriel brachten mich nun auf den Gedanken, diese Methode so weit zu vereinfachen, daß die Anwendung der zugeschmolzenen Röhren bzw. Autoklaven (bei der Zersetzung des Äthylen-diphthalimids mit Salzsäure) nicht mehr notwendig wäre. Trotz des gegenteiligen Hinweises von Gabriel und v. Braun verwandte ich zur Zersetzung von Phthalimid-Verbindungen Ätzlauge, wobei sich hohe Temperaturen und starker Druck nicht als nötig erwiesen.

Die Einwirkung der Alkalien auf Phthalimid-Derivate ist von Gabriel bereits ziemlich eingehend studiert worden, doch hat er die Reaktion scheinbar nicht bis zu Ende durchgeführt; so ist er beim Erwärmen von Trimethylen-diphthalimid⁴⁾ mit Ätzkali nur bis zur Trimethylen-diphthalaminsäure, $C_3H_6(NH.CO.C_6H_4.COOH)_2$, gekommen. Analog hat er beim Zerfall von Äthylen-diphthalimid⁵⁾ die Bildung von Äthylen-diphthalaminsäure, $C_2H_4(NH.CO.C_6H_4.COOH)_2$, festgestellt, während nach v. Braun (l. c.) das Pentamethylen-diphthalimid unter dem Einfluß von Säuren Pentamethyldiamin, unter dem Einfluß von Laugen aber Pentamethylen-diphthalaminsäure liefert, welch letztere dann beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in Phthalsäure und Pentamethyldiamin zerfällt⁶⁾.

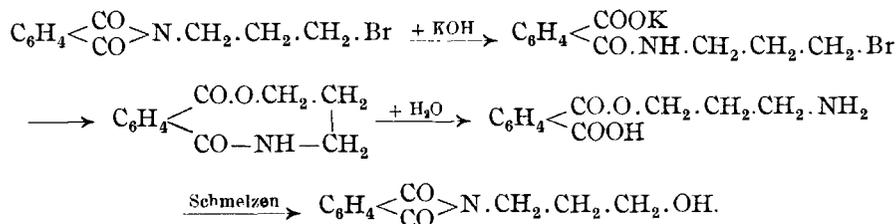
v. Braun und Gabriel zersetzten die Diphthalimid-Derivate mit siedender, verd., wäßriger Lauge und schieden die sich hierbei bildenden Diphthalaminsäuren mit Salzsäure ab. Ich verfuhr etwas anders: Ich verseifte mit etwas konzentrierterer Lauge (1 Tl. Ätzkali auf 3 Tle. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen und destillierte dann die Flüssigkeit bis zur Trockne ab. Unter diesen Bedingungen war die Zersetzung vollständig, und das entstandene Diamin ließ sich mit fast theoretischer Ausbeute übertreiben. Auf diese Weise habe ich nun Äthyldiamin, Trimethyldiamin und Pentamethyldiamin bereitet und dabei gleichzeitig festgestellt, daß die experimentell so viel einfachere Anwendung der Alkalien außerdem noch ein reineres Produkt liefert als die Hydrolyse mit Säuren.

¹⁾ B. **20**, 2224 [1887], **21**, 566 [1888], **22**, 1137 [1889]. ²⁾ B. **21**, 2670 [1888].

³⁾ B. **37**, 3586 [1904]. ⁴⁾ B. **21**, 2670 [1888]. ⁵⁾ B. **20**, 2226 [1887].

⁶⁾ vergl. ähnliche Beobachtungen auch bei Michels, B. **25**, 3048 [1892], und Posner, B. **26**, 1858 [1893].

Nachdem ich so die leichte Verseifung mit Ätzkali festgestellt hatte, versuchte ich, auch Monophthalimid-Derivate, speziell das *N*- γ -Brompropyl-phthalimid, analog zu verseifen, in der Hoffnung, zum Trimethylenimin zu kommen. Der Zerfall führte jedoch zum γ -Oxy-*n*-propylamin, und zwar mit einer Ausbeute bis zu 90%. Durch Verallgemeinerung dieser Reaktion gelang es mir, eine bequeme Methode zur Darstellung von primären Oxy-aminen, welche früher nur schwer zugänglich waren, auszuarbeiten. Ich erhielt auf diesem Wege das β -Oxy-äthylamin, das γ -Oxy-*n*-propylamin und das ϵ -Oxy-*n*-amylamin, wclch letzteres in der Literatur noch nicht beschrieben ist. Die Ausbeuten waren in allen Fällen sehr gut und lieferten die Amino-alkohole ohne jegliche fremde Beimischung in Mengen bis zu 80 oder 90%. Die Einwirkung von Alkalilaugen auf *N*-Bromalkyl-phthalimid-Derivate ist seinerzeit von Gabriel⁷⁾ sehr eingehend untersucht, aber anscheinend ebenfalls nicht bis zu Ende durchgeführt worden, da Gabriel seine Aufmerksamkeit hauptsächlich auf den Mechanismus und die Zwischenstadien der Reaktion richtete, die er wie folgt formulierte:



Diese Zwischenprodukte sind selbst gegen starke Laugen, auch beim Erwärmen, ziemlich widerstandsfähig. Gabriel benutzte schwach erwärmte *z-n*. alkoholische Laugen und schied die Reaktionsprodukte entweder mit Äther oder mit Essigsäure oder durch bloßes Abdampfen eines Teils des Alkohols (bis zu beginnender Krystallisation) ab; ich führte die Reaktion etwas energischer durch, da ich eine vollständigere Verseifung erzielen wollte. Ebenso wie bei den Diaminen wurde die Reaktionsflüssigkeit nach Zersetzung des Bromalkyl-phthalimids durch wäßrige Lauge bis zur Trockne abdestilliert. Unter diesen Umständen ging auch hier die Reaktion bis zu Ende, und der Amino-alkohol wurde ohne weiteres rein und in guter Ausbeute erhalten.

Mit Hilfe der Bromalkyl-phthalimid-Derivate hat auch schon Gabriel⁸⁾ Amino-alkohole synthetisiert; an Stelle von Lauge verwendete er jedoch Schwefelsäure, und außerdem ließ er die Reaktion (in zugeschmolzenen Röhren) bei hoher Temperatur und starkem Druck verlaufen. Unter diesen Bedingungen erhält man jedoch nur eine geringe Ausbeute an Amino-alkohol, und die weitere Reinigung der Substanzen ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die im Voranstehenden von mir bekannt gegebene Methode ist demgegenüber äußerst einfach. Beim Vorhandensein einer genügenden Quantität Dibromid und Phthalimid-Kalium, sowie einer geeigneten, äußerst einfachen Apparatur läßt sich in 2–3 Tagen eine beliebige Quantität primäres Oxy-amin von hoher Reinheit darstellen.

⁷⁾ B. **38**, 2389 [1905].

⁸⁾ B. **21**, 2671 [1888].

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung von Diaminen.

Das Verfahren durchläuft folgende Stadien: 1. Kondensation von Phthalimid-Kalium mit dem Dibromid des entsprechenden Kohlenwasserstoffs; 2. Verseifung der Phthalimid-Derivate durch Ätzkali-Lösung; 3. Darstellung des chlorwasserstoffsäuren Diamins; 4. Darstellung des freien Diamins.

a) Äthylendiamin.

Die Kondensation des Phthalimid-Kaliums mit Äthylendibromid geschah nach Gabriel⁹⁾. 64 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) des so erhaltenen Äthylen-diphthalimids wurden im Kolben mit einer Lösung von 100—110 g Ätzkali in 300 ccm Wasser übergossen und unter gelegentlichem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis sich das Äthylen-diphthalimid völlig gelöst hatte, was gewöhnlich nach zwei Tagen der Fall war.

Man kann die Verseifung durch 5—6-stdg. Erwärmen auf einem Wasserbade beschleunigen, hierbei tritt aber teilweise ein tieferer Zerfall des Äthylen-diphthalimids unter Ammoniak-Bildung ein. Ätznatron zersetzt das Äthylen-diphthalimid ebenfalls, jedoch viel langsamer. Nach Auflösung des Äthylen-diphthalimids wird die bräunliche Flüssigkeit abdestilliert. Das Destillat ist farblos, reagiert alkalisch und hat einen Amin-Geruch. Um den Rest des Äthylendiamins abzudestillieren, gießt man 100 ccm Wasser auf den erkalteten trocknen Rückstand im Kolben und destilliert wiederum bis zur Trockne ab. Die zusammengegossenen, farblosen Destillate lassen sich mit verd. Salzsäure neutralisieren (35 ccm Säure der Dichte 1.19 in 100 ccm Wasser). Die neutralisierte, wäßrige Lösung wird auf einem Wasserbade bis auf ungefähr 100—150 ccm eingedampft; dann wird die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen braunen Flocken abfiltriert und wieder bis zur Krystallisation eingedampft (ungefähr auf 50—60 ccm). Nach Zumischen von 30 ccm Alkohol zur heißen Lösung beginnt dann eine rasche Krystallisation von absolut reinem Äthylendiamin-Hydrochlorid. Nach dem Erkalten werden die Krystalle abgesogen, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 15 g. Durch Verdampfen der Mutterlauge lassen sich mittels Alkohols noch 10 g völlig reiner, schneeweißer Krystalle abscheiden. Durchschnittliche Ausbeute 25 g = 95% der theoretischen, bezogen auf Äthylen-diphthalimid. Zwecks Gewinnung von freiem Äthylendiamin zerlegt man das Chlorwasserstoff-Salz mit Lauge, die Base wird abdestilliert, mit geschmolzenem Ätzkali getrocknet und wieder destilliert. Siedepunkt des Äthylendiamin-Hydrats 118⁰.

Analyse des Chloroplatinats. 0.3492 g Sbst.: 0.1452 g Pt. — 0.3042 g Sbst.: 0.1266 g Pt.

(C₂H₈N₂), H₂PtCl₆. Ber. Pt 41.53. Gef. Pt 41.52, 41.62.

b) Trimethylen- und Pentamethyldiamin.

Die Bedingungen der Reaktion blieben dieselben wie beim Äthylendiamin. Das Trimethylen- und Pentamethylen-diphthalimid wurden nach Gabriel¹⁰⁾ und v. Braun¹¹⁾ synthetisiert. Zur Zersetzung mit wäßriger Ätzkali-Lösung wurden folgende Substanzmengen verwendet: 67 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) Tri-

⁹⁾ B. 20, 2224 [1887], 21, 566 [1888], 22, 1137 [1889].

¹⁰⁾ B. 21, 2670 [1888]. ¹¹⁾ B. 37, 3586 [1904].

methylen-diphthalimid und 100 g Ätzkali in 300 ccm Wasser (das Doppelte des theoretischen Bedarfs); 72 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) Pentamethylen-diphthalimid und 110 g Ätzkali in 300 ccm Wasser. Bei Zimmertemperatur verlief die Reaktion in 2–3 Tagen, beim Erwärmen auf dem Wasserbade in 4–6 Stdn. Das Abdestillieren der Diamine, die Darstellung der Chlorwasserstoff-Salze und die Abscheidung der freien Basen geschah unter analogen Bedingungen wie bei der Synthese des Äthylendiamins. Die Ausbeuten kamen den theoretischen nahe. Sdp. des Trimethyldiamins: 135–136⁰, des Pentamethyldiamins: 178–180⁰.

Analyse der Chloroplatinate.

1. 0.2497 g Sbst.: 0.1004 g Pt. — 0.3500 g Sbst.: 0.1409 g Pt.
(C₃H₁₀N₂), H₂PtCl₆. Ber. Pt 40.29. Gef. Pt 40.21, 40.26.
2. 0.2594 g Sbst.: 0.0986 g Pt. — 0.3630 g Sbst.: 0.1384 g Pt.
(C₅H₁₄N₂), H₂PtCl₆. Ber. Pt 38.09. Gef. Pt 38.01, 38.12.

II. Darstellung von Amino-alkoholen (Oxy-aminen).

a) γ -Oxy-*n*-propylamin.

Die Synthese durchläuft zwei Stadien: 1. Darstellung von γ -Brom-trimethylen-phthalimid und 2. Zersetzung der Brom-Verbindung durch wäßrige Ätzkali-Lösung. Das Brom-trimethylen-phthalimid wurde nach Gabriel synthetisiert: 70 g Phthalimid-Kalium und 210 g Trimethylen-dibromid wurden im Ölbade 3 Stdn. auf 180–190⁰ erwärmt. Hierbei nimmt die ganze Masse allmählich die Form einer zähen, homogenen, weißlichen Flüssigkeit an. Nach Beendigung der Reaktion wird der Überschuß an Trimethylen-dibromid mit Wasserdampf (fast 120 g) abdestilliert; im Kolben hinterbleibt ein Öl, welches beim Abkühlen zu einer Krystallmasse (ca. 103 g) erstarrt. Die Masse wird mit Wasser durchgewaschen und in 80 ccm kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, welche abgesogen und getrocknet werden (83 g). Um eine geringe Beimischung von Trimethylen-diphthalimid zu entfernen, wird die Krystallmasse im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Das Trimethylen-diphthalimid (6 g) ist in Äther unlöslich. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt reines Bromid (75 g) zurück. Ausbeute 75–80% der Theorie, bezogen auf Phthalimid-Kalium. Die Verseifung des Brom-trimethylen-phthalimids geht in folgender Weise von statten: 60 g Brom-Verbindung werden im Kolben mit einer Lösung von 80 g Ätzkali in 350 ccm Wasser übergossen und dann auf einem Drahte am Rückflußkühler erwärmt. Nach 20–30 Min. ist das Bromid in Lösung gegangen. Die heiße Flüssigkeit wird sofort der Destillation unterworfen. Die ersten 200 ccm werden mit einem Dephlegmator abdestilliert. Das abdestillierte Wasser reagiert schwach alkalisch. Diese Fraktion wird beseitigt. Die übrige Flüssigkeit wird ohne Dephlegmator bis zur Trockne abdestilliert (an 150 ccm), dabei geht fast die gesamte Menge des Amino-alkohols in das Destillat über. Um den Rest des Oxy-amins abzudestillieren, befeuchtet man den Rückstand im Kolben nach dem Abkühlen mit 40 ccm Wasser und destilliert noch einmal. Diese Operation wird schließlich noch einmal wiederholt. Die Destillate werden vereinigt. Im ganzen erhält man so 230–250 ccm einer alkalischen, wäßrigen Flüssigkeit, welche das gesamte Oxy-amin enthält. Um letzteres abzuscheiden, unterwirft man die alkalisch-wäßrige Flüssigkeit einer neuen Destillation. Der größte Teil des Wassers wurde — nicht zu rasch — unter Zuhilfenahme eines Dephlegmators

(3—4 Kügelchen) abdestilliert. Die Temperatur betrug etwa 100°. Nach dem Entfernen des Wassers wurde der Rest in einen Wurtz- oder Claisenschen Kolben übertragen und abdestilliert. Das Destillat ist reines γ -Oxy-propylamin. Bei wiederholter Destillation steigt die Temperatur auf 185—186° und bleibt auf dieser Höhe vom ersten bis zum letzten Tropfen. Ausbeute 13.5—14.0 g, entspr. fast 90% d. Th. Um mich von der Reinheit des Präparats zu überzeugen, habe ich eine vollständige Analyse ausgeführt, den Brechungsexponenten mit dem Refraktometer von Abbé, ferner das spez. Gewicht und die Molekularrefraktion bestimmt. Außerdem wurde auch noch das Chloroplatinat dargestellt und analysiert, das sich aus Alkohol nach Zusatz von Äther in schuppen-artigen Krystallen ausschied.

0.2095 g Sbst.: 0.3692 g CO₂, 0.2285 g H₂O. — 0.3143 g Sbst.: 0.5544 g CO₂, 0.3423 g H₂O. — 0.1164 g Sbst.: 20.3 ccm N (25.5°, 742.5 mm).

C₃H₉ON. Ber. C 48.00, H 12.00, N 18.67. Gef. C 48.06, 48.10, H 12.12, 12.10, N 18.84.

Brechungsexponent: $n_D^{20.5}$ 1.4570; spez. Gew. $d_4^{26.5}$ 0.9824; Mol.-Refrakt.: Ber. M.-R. 20.79. Gef. M.-R. 21.00.

Chloroplatinat. 0.3010 g Sbst.: 0.1048 g Pt.

(C₃H₉ON)₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 34.85. Gef. Pt 34.82.

b) β -Oxy-äthylamin.

Brom-äthylen-phthalimid wurde analog dem Brom-trimethylen-phthalimid gewonnen: 60 g Phthalimid-Kalium wurden mit 170 g Äthylendibromid 3 Stdn. auf 150° erwärmt, der Überschuß an Äthylendibromid wurde dann mit Wasserdampf abdestilliert und das krystallinisch ausgeschiedene Brom-äthylen-phthalimid aus Alkohol umkrystallisiert; zur endgültigen Reinigung wurde es unter Erwärmen in Schwefelkohlenstoff gelöst, wobei eine geringe Beimischung von Äthylen-diphthalimid ungelöst blieb. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurden 60—65 g reines Bromid erhalten. Ausbeute 75—80% der Theorie.

Die Verseifung des Brom-äthylen-phthalimids mit Ätzkali gelang unter denselben Bedingungen wie beim Oxy-propylamin. Auf 60 g Brom-Verbindung wurden 75 g Ätzkali gebraucht. Das Oxy-äthylamin wurde in ganz reinem Zustande erhalten. Sdp. 171—172°. Ausbeute 11.5 g = 80% der Theorie.

0.2500 g Sbst.: 0.3616 g CO₂, 0.2585 g H₂O. — 0.1123 g Sbst.: 23 ccm N (20°, 750 mm).

C₂H₇ON. Ber. C 39.34, H 11.48, N 22.95. Gef. C 39.44, H 11.49, N 23.00.

Brechungsexponent: $n_D^{27.0}$ 1.4508; spez. Gew.: $d_4^{27.0}$ 1.0111; Mol.-Refrakt.: Ber. M.-R. 16.38. Gef. M.-R. 16.26.

Chloroplatinat. 0.1700 g Sbst.: 0.0623 g Pt.

(C₂H₇ON)₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 36.69. Gef. Pt 36.65.

c) ϵ -Oxy-*n*-amylamin.

(Gemeinsam mit M. A. Lissizin.)

1. Darstellung von ϵ -Brom-pentamethylen-phthalimid aus Phthalimid-Kalium und Pentamethylen-dibromid.

Das nach v. Braun¹²⁾ aus *N*-Benzoyl-piperidin und Phosphorpentabromid synthetisierte Dibromid und das Phthalimid-Kalium werden im Mengenverhältnis 130:32 innig gemischt und dann im Kolben mit Steigrohr unter

¹²⁾ B. 37, 2915 [1904], 40, 3928 [1907].

wiederholtem Durchschütteln 3 Stdn. im Ölbad erhitzt. Aus der homogenen, honig-ähnlichen Masse treibt man das unverbrauchte Dibromid (85 g) mit Dampf ab; im Kolben verbleibt ein dickes Öl, das man nach dem Abgießen der wäßrigen Schicht mit Äther vermischt und in Eis kühlt, wobei 5 g Pentamethylen-diphthalimid zurückbleiben resp. ausfallen. Die filtrierte ätherische Lösung hinterläßt beim Eindunsten nach dem Trocknen mit ausgeglühtem Na_2SO_4 ein bräunliches, dickes Öl (45 g), das auch in der Winterkälte nicht zu Krystallen erstarrt. Eine weitere Reinigung des Brom-pentamethylen-phthalimids wurde nicht vorgenommen. Ausbeute an Rohprodukt gegen 80% der Theorie.

2. Zersetzung des Brom-pentamethylen-phthalimids mit Ätzkali.

30 g Rohprodukt wurden mit wäßriger Ätzkali-Lösung (35 g Ätzkali in 180 ccm Wasser) am Rückflußkühler bis zum Sieden erwärmt. Nach 40–50 Min. war das Bromid in Lösung gegangen. Dann wurden das Wasser und das ϵ -Oxy-*n*-amylamin unter analogen Bedingungen wie beim γ -Oxy-*n*-propylamin und β -Oxy-äthylamin abdestilliert. Sdp. des Oxy-amylamins 221–222°. Ausbeute 6 g (60% d. Th.). Die geringere Ausbeute im Vergleich zum Oxy-propyl- und Oxy-äthylamin läßt sich durch das weniger reine Ausgangsmaterial (Brom-pentamethylen-phthalimid) erklären. Das ϵ -Oxy-*n*-amylamin ist eine farblose, dicke Flüssigkeit mit schwachem Amin-Geruch und erstarrt beim Aufbewahren zu einer krystallinischen Masse vom Schmp. 27–28°. Es absorbiert gierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft, mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser und Alkohol, ist aber in Benzol und Äther sehr wenig löslich. Das Chloroplatinat scheidet sich aus Alkohol nach Zusatz von Äther in schuppen-artigen Krystallen aus.

0.1720 g Sbst.: 0.3662 g CO_2 , 0.1970 g H_2O . — 0.1520 g Sbst.: 18.5 ccm N (18.0°, 744 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 58.25, H 12.62, N 13.60. Gef. C 58.07, H 12.63, N 13.70.

Brechungsexponent: $n_D^{17.0}$ 1.4618; spez. Gew.: $d_4^{17.0}$ 0.9488; Mol.-Refrak.: Ber. M.-R.t 30.24. Gef. M.-R. 29.85.

Chloroplatinat. 0.2500 g Sbst.: 0.0793 g Pt.

$(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON})_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 31.69. Gef. Pt 31.72.