

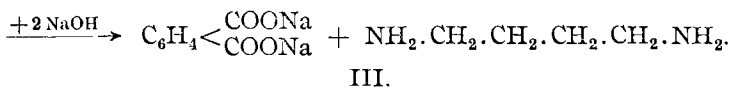
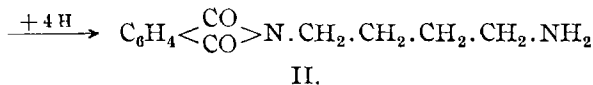
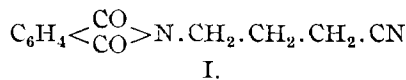
453. Werner Keil: Zur Synthese des Tetramethyldiamins und des Pyrrolidins.

[Aus d. Physiol.-chem. Institut zu Würzburg.]

(Eingegangen am 3. November 1926.)

Von den aliphatischen Diaminen ist das Tetramethyldiamin (auch Putrescin genannt) besonders schwer zugänglich, da es bei dem üblichen Darstellungsverfahren der Diamine nur in kleiner Menge entsteht. So wird es bei der Reduktion von Äthyldicyanid mit Natrium in Alkohol nach Ladenburg¹⁾ nur in sehr geringer Menge (neben wenig Pyrrolidin) erhalten, während z. B. die Reduktion von Trimethyldicyanid recht gute Ausbeuten an Pentamethyldiamin gibt. Nach Ladenburg wurde das Putrescin von Ciamician und Zanetti²⁾ durch Reduktion von Succinaldoxim dargestellt. Dieses Verfahren gibt zwar erheblich bessere Ausbeuten als das Ladenburgsche, ist jedoch zur Herstellung größerer Mengen Tetramethyldiamin recht umständlich. Später stellten Curtius und Darmstädter³⁾ aus Adipinsäure über Tetramethylen-dicarbaminsäure-diäthylester in guter Ausbeute das Diamin dar. Erst in neuester Zeit ist nun von Dudley und Thorpe⁴⁾ ein Weg beschritten worden, der es ermöglicht, auch die alkylierten Putrescine in recht guter Ausbeute zu gewinnen. Er geht vom *N*-Benzoyl- δ -jod-*n*-butylamin aus, welches mit alkoholischem Amin erhitzt, glatt das entsprechende Tetramethyldiamin-Derivat gibt. Leider eignete sich dieser Weg nicht gut zur Darstellung von Putrescin selbst, da bei der Umsetzung des Benzoyljodbutylamins mit alkoholischem Ammoniak das Bis- $[\delta$ -benzoylamino-*n*-butyl]-imin in vorwiegender Menge entsteht.

Zur Darstellung des Putrescins habe ich das von Gabriel⁵⁾ zuerst hergestellte δ -Phthalimido-*n*-butyronitril (I) der Reduktion mit Natrium in Alkohol unterworfen und versucht, das δ -Phthalimido-*n*-butylamin (II) zu isolieren. Dies ist mir allerdings nicht gelungen, doch gibt die Destillation des entstandenen Produktes mit konz. Alkali glatt Putrescin (III), und zwar in einer Ausbeute von mehr als 60% der theoretischen. Da das Phthalimido-butyronitril ein leicht zugänglicher Körper ist, glaube ich auf diesem Wege eine recht bequeme und billige Methode zur Darstellung des Putrescins (III) gefunden zu haben.



¹⁾ B. **19**, 780 [1886].

²⁾ B. **22**, 1970 [1889]; vergl. auch Willstätter und Heubner, B. **40**, 3871 [1907].

³⁾ J. pr. [2] **91**, 11 [1915]. ⁴⁾ Biochem. Journ. **19**, 854 [1925].

⁵⁾ B. **22**, 3335 [1889].

Es geht nun Tetramethyldiamin-Hydrochlorid bei der trocknen Destillation in Pyrrolidin-Hydrochlorid⁶⁾ und Ammoniumchlorid über, so daß diese Methode auch gut zur Herstellung von Pyrrolidin geeignet ist, da sie wesentlich müheloser ist, als das Verfahren von Gabriel⁷⁾, und gute Ausbeuten gibt.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion von δ -Phthalimido-*n*-butyronitril.

10 g Nitril werden in 300 ccm Alkohol mit 20 g Natrium reduziert. Man trägt das Natrium möglichst rasch ein, so daß der Alkohol in lebhaftem Sieden bleibt. Nach beendeter Reaktion versetzt man mit Wasser und destilliert den Alkohol ab. Die rückständige Lösung wird nun bis fast zur Trockne abdestilliert. Gegen Ende schäumt die Reaktionsflüssigkeit stark. Die Destillation ist praktisch beendet, sobald sich in dem Kolben auf der konz. Natronlauge kein rotes Öl (vielleicht [δ -amino-*n*-butyl]-phthalaminsaures Natrium⁸⁾) mehr zeigt. Mit dem Tetramethyldiamin destilliert ein farbloses, intensiv riechendes Öl über, das nicht weiter untersucht wurde. Nach dem Ansäuern des Destillates mit Salzsäure dampft man zur Trockne und wäscht das ausgeschiedene Putrescin-Hydrochlorid mit kaltem absol. Alkohol. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus heißem Weingeist ist das Salz rein. Ausbeute ca. 4 g Hydrochlorid.

Zur Identifizierung wurde das Chlorid in das Goldsalz verwandelt. Dieses zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 235° und 240°.

14.897 mg Sbst.: 7.298 mg Au. — 13.246 mg Sbst.: 6.490 mg Au. — 14.047 mg Sbst. verloren bei 130° 0.634 mg H₂O.

C₄H₁₂N₂, 2HAuCl₄ + 2H₂O. Ber. Au 49.04, H₂O 4.48. Gef. Au 48.89, 48.98, H₂O 4.51.

13.413 mg Sbst. (bei 130° getr.): 6.926 mg Au.

C₄H₁₂N₂, 2HAuCl₄. Ber. Au 51.34. Gef. Au 51.65.

Auch das schwerlösliche Pikrat zeigte den verlangten Schmp. von 250—255°.

Überführung in Pyrrolidin.

Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil des Hydrochlorides der trocknen Destillation nach Ladenburg unterworfen und das Sublimat zur Beseitigung des Ammoniumchlorides mit Alkohol extrahiert. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde das Chlorid in das Goldsalz überführt. Es zeigte beim Erhitzen einen Zers.-Pkt. von 206—208° (Ladenburg: 206°).

8.680 mg Sbst.: 4.168 mg Au. — C₄H₈N, HAuCl₄. Ber. Au 48.0. Gef. Au 48.02.

⁶⁾ B. 20, 442 [1887]; vergl. auch D. Ackermann, H. 53, 545 [1907].

⁷⁾ B. 44, 1254 [1909].

⁸⁾ Wie ich aus B. 59, 625 [1926] ersehe, hat bereits Putochin mit Erfolg konz. Alkali zur Abspaltung der Diamine aus ihren Phthalimido-Verbindungen benutzt. Da nun das von J. v. Braun und Beschke, B. 39, 4112 [1906], dargestellte 1.4-Dibrom-butan nur schwer zugänglich ist, wurden Versuche zur Darstellung des Putrescins aus diesem Dibromid nicht gemacht.