

bei der Ableitung von Atomrefraktionen geltend. Eine Besserung versprechen die kürzlich von van der Hulst⁷⁾ vorgeschlagenen neuen Atomrefraktionen für C, H und CH₂, doch liegen bis jetzt nur die Werte für die D-Linie vor

Im übrigen wurde schon früher gesagt, daß die Bedeutung genauer Werte der Äquivalente für die dreifache Bindung weniger auf praktischem als auf theoretischem Gebiet liegt.

Marburg, Chemisches Institut.

324. Erich Strack und Herbert Schwaneberg: Zur Darstellung der Diamino-butane, IV. Mitteil.: Golddiaminverbindungen.

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 5. Juli 1935.)

Wenn man die Goldsalze der isomeren Diamino-butane aus wäßriger Salzsäure in üblicher Weise mit überschüssiger Goldchlorwasserstoffsäure ausfällt, so erhält man bei einigen der Diamine Verbindungen, die von den erwarteten normalen Chloroauraten abweichen. Diese Abweichungen treten dann besonders stark hervor, wenn die Lösung weniger sauer ist, oder wenn die normalen Goldsalze aus Wasser umkrystallisiert werden. Da das Goldchlorid sich besonders gut dazu eignet, Basen-Gemische aus tierischen Gewebs-Extrakten abzuscheiden und sie zu trennen, ist dieses Verhalten der Diamin-Goldsalze für unsere späteren biologischen Untersuchungen wichtig, weil dabei die Basen und ihre Abkömmlinge dem Tierkörper zugeführt und in ihm wiederbestimmt werden sollen. Treten solche atypischen Goldderivate auf, dann können sie dazu verleiten, neue unbekannte Basen darin zu suchen. Und, was noch wichtiger ist, bei den quantitativen Trennungen können leicht Basen-Anteile verloren gehen. Denn teilweise sind die atypischen Goldderivate sehr viel schwerer löslich und lassen sich, wenn sie erst einmal entstanden sind, auch durch konz. Salzsäure in der Hitze nur langsam in das normale Salz zurückverwandeln. Andererseits könnte man dieses Verhalten benützen, Gemische besser zu trennen, indem man bestimmte Basen vollständig in solche unlöslichen Verbindungen umwandelt. Aus diesen Gründen haben wir uns mit den Bedingungen beschäftigt, die solche Verbindungen entstehen lassen.

Atypische Goldderivate sind schon öfter beschrieben worden; insbesondere von stickstoff-haltigen heterocyclischen Verbindungen¹⁾, wie auch vom Ammoniak²⁾ selbst. Unsere Beobachtungen an den Diamino-butanen scheinen grundsätzlich auf alle Verbindungen übertragbar zu sein, die zumindest zwei basische Gruppen enthalten. Zum Vergleich haben wir noch einige weitere Stoffe geprüft: Das 1.2-Diamino-äthan, 1.2-Diamino-propan, 1.3-Diamino-propan, 1.4-Diamino-2-methyl-butan und das Histamin. Mit Ausnahme des Mono-chloroaurates (II) unterscheiden sich die verschiedenen Verbindungen einer Base — abgesehen von der komplexen Natur — empirisch nur durch ihren Gehalt an Chlorwasserstoff: I) C_nH_{2n}N₂H₄.

⁷⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 518 [1935].

¹⁾ Meist handelt es sich um Derivate von unserem Typ III.

²⁾ Raschig, A. **235**, 341 [1886].

2HCl, 2AuCl₃, III) C_nH_{2n}N₂H₄, 2AuCl₃, IV) C_nH_{2n}N₂H₃·Au₂Cl₅, V) C_nH_{2n}N₂H₂·Au₂Cl₄, VI) C_nH_{2n}N₂·Au₂Cl₂ bis C_nH_{2n}N₂·Au₂(OH)₂. Die Verbindungen unter VI konnten wegen ihrer Unlöslichkeit nicht einheitlich dargestellt werden. Solche oder Mischformen müssen jedoch der Analyse nach vorliegen.

Das durch Umkrystallisieren des normalen Goldsalzes aus heißem Wasser erhaltene Gemisch läßt sich meist in mehrere verschieden schwer lösliche Verbindungen zerlegen. Wie reichlich dabei die einzelnen Verbindungen entstehen, hängt sowohl von der Art des Diamins ab, wie auch von der Dauer des Erwärms, der Salz-Konzentration und besonders von dem Säuregrad. Wenn man vorsichtig arbeitet und von vornherein bestimmte Bedingungen einhält, so gelingt es auch, einheitliche Derivate zu bekommen.

I) Die normalen Goldsalze, C₄H₁₂N₂, 2HAuCl₄, lassen sich aus 10- bis 15-proz. Salzsäure mit überschüssiger Goldchlorwasserstoffsäure darstellen. Die Salze I sind verschieden stark in Wasser löslich. Mit der Stellung der Aminogruppen trifft es etwa derart zusammen, daß sie um so leichter löslich sind, je mehr die Aminogruppen benachbart stehen. Eine Ausnahme macht nur das *meso*-2.3-Diamino-butan. Mit der Löslichkeit ist auch der Übergang in die atypischen Derivate verbunden. Je löslicher die Salze I sind, desto leichter wandeln sie sich um. Dieses Verhalten ist bei den optisch-aktiven 2.3-Diamino-butanen so ausgeprägt, daß es nur schwer gelingt, von ihnen das normale Goldsalz rein zu bekommen. Ist die Lösung zu sauer, so entsteht trotz Goldchlorid-Überschuß Mono-chloroaurat, ist sie zu wenig sauer — aber noch im stark kongo-sauren Bereich —, so entsteht schon das Derivat III. Auf Grund dieses Verhaltens gelingt es verhältnismäßig einfach, diese sonst schwer faßbaren Diamine aus Gemischen zu isolieren.

II) Das Mono-chloroaurat C₄H₁₂N₂, HCl, HAuCl₄ läßt sich nur von den Diaminen darstellen, die ein leicht lösliches Aurat I geben. Es entsteht gut, wenn man zu einer konz. Salz-Lösung in etwa 25-proz. wäßriger Salzsäure die eben benötigte Menge Goldchlorid zufügt. Alle Salze II sind in Wasser und Äthanol sehr leicht löslich, gehen aber ziemlich rasch in andere atypische Derivate über. Aus konz. Salzsäure lassen sie sich dagegen unverändert umkrystallisieren. Für die Isolierung der Basen spielt dieses Salz keine Rolle.

III) Das Derivat C₄H₁₂N₂, 2AuCl₃ entsteht aus Salz I, wenn man dieses mit viel Wasser erwärmt oder die Acidität der verdünnten Lösung bis zur gerade noch kongo-sauren Reaktion abschwächt. Die Derivate III aller Diamine sind in Wasser schwerer löslich als die normalen Salze. Sie entstehen um so leichter, je mehr sich die Derivate I und III in der Löslichkeit unterscheiden. Die 1.2- und 2.3-Diamino-butane geben es sehr leicht, die 1.3-Diamino-butane schon schwerer. Vom 1.4-Diamino-butan konnten wir es nur mit Mühe und nicht ganz rein erhalten. Es war stets mit Derivaten verunreinigt, die weniger HCl enthielten. — Mit Salzsäure lassen sich die Derivate III in die normalen Salze zurückverwandeln.

Die folgenden Derivate zeichnen sich gegenüber den Derivaten I—III insbesondere dadurch aus, daß sie in Wasser sehr schwer löslich sind. Wir glaubten daher, daß unsere Diamine vor allem in einer dieser Formen abgetrennt werden könnten. Jedoch ist es uns bei den einheitlich zusammengesetzten Derivaten bisher nicht gelungen, die Bedingungen zu ermitteln, durch die die Basen quantitativ in sie umgewandelt und so isoliert werden können.

IV) Das Derivat $C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_6$ wird rein erhalten, wenn man das Derivat III mit viel Wasser erwärmt. Eine vollständigere Umwandlung erhält man, wenn man zu einer Lösung des Salzes I Natriumacetat gibt. Das so erhaltene Derivat IV hat jedoch einen zu hohen Kohlenstoff-Gehalt, wahrscheinlich durch Einlagerung von Essigsäure. Die Derivate IV sind in Wasser sehr schwer, in Aceton leicht und in Äthanol verschieden stark löslich. Sie lassen sich aus Aceton-Äther unverändert umkrystallisieren. In ihnen ist dem Derivat III gegenüber ein weiteres Mol. HCl abgespalten worden. Den dazu notwendigen Wasserstoff muß nun die Base selbst von einer ihrer Aminogruppen abgegeben haben. Von den 1.2-, 2.3- und 1.3-Diamino-butanen kann das Derivat IV leicht erhalten werden, nicht dagegen vom 1.4-Diamino-butan. Den Grund für dieses unterschiedliche Verhalten sehen wir darin, daß die weitere Salzsäure-Abspaltung beim Derivat IV der erstgenannten Diamine unter unseren Darstellungs-Bedingungen gehemmt ist. Dies wäre verständlich, wenn bei den 1.2-, 2.3- und 1.3-Diamino-butanen eine Bindung zwischen einem Goldchlorid und den beiden Aminogruppen eingetreten wäre. Es entstünde so ein 5- bzw. 6-Ring. Beim 1.4-Diamino-butan müßte sich dagegen ein 7-Ring bilden, der weniger beständig wäre und deshalb leicht zu weiterer Salzsäure-Abspaltung neigt. — Ganz in gleicher Weise verhalten sich die Diamino-propane und das Diamino-äthan, die Derivate IV geben, sowie das Diamino-pentan, welches, wie das Putrescin, ein Derivat V gibt.

V) Das Derivat $C_4H_{10}N_2 \cdot Au_2Cl_4$. Versucht man, beim 1.4-Diamino-butan das Derivat IV darzustellen, so entsteht ein Gemisch, aus dem sich ein Teil mit Äthanol und Aceton herauslösen läßt, der sich dann auch noch leicht weiter in das stabile Derivat V umwandeln läßt. Der mikro-krystalline Rückstand kann aus Dioxan umkrystallisiert werden. Die weißgelben Blättchen sind in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich. Der Analyse nach enthalten sie 1 Mol. HCl weniger als das Derivat IV. Wir nehmen an, daß eine Aminogruppe ihre beiden Wasserstoffatome abgegeben hat und so eine Mehrfach-Bindung zwischen dieser und einem Goldchlorid entstanden ist. Wir stützen unsere Anschauung darauf, daß das Produkt ziemlich kräftig verpufft, und daß die zweite Aminogruppe ebenfalls in gleicher Weise umgesetzt werden kann (s. u.). — Die Derivate IV und V lassen sich mit konz. Salzsäure in der Hitze noch vollständig in das normale Salz zurückverwandeln.

VI) Derivate, bei denen die Goldsalze noch mehr Chlorwasserstoff abgegeben haben als in Derivat V, erhält man, wenn man zu einer verdünnten wäßrigen Lösung von Salz I überschüssige Bicarbonat-Lösung gibt und dann einige Stunden stehen läßt. Das mikro-krystalline, ockergelbe Derivat ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie auch in Dioxan ganz unlöslich. Der Zusammensetzung nach müssen beide Aminogruppen ähnlich reagiert haben, wie die eine beim Derivat V. Dementsprechend sind auch die damit verbundenen Eigenschaften verstärkt. Besonders die getrocknete Substanz explodiert nicht nur heftig beim Erhitzen, sondern auch auf Schlag. Im Schmelzpunkts-Röhrchen verpufft das Putrescin-Derivat ziemlich scharf bei 139°. Läßt man das trockne Derivat an der Luft stehen, so zieht es begierig Wasser an, ohne jedoch dabei zu zerfließen. Ob das Derivat einheitlich ist, konnten wir nicht entscheiden, da es sich nicht umlösen läßt. Wirkt eine stark überschüssige Bicarbonat-Lösung längere Zeit ein, so enthalten die braunroten Produkte noch weniger Chlor als die obigen Derivate, an dessen Stelle dann Hydroxyl getreten ist. — Die Analyse der Fällungen weist auf

wechselnde Zusammensetzung hin: Auf eine Base und 2 Goldatome kommen $3\frac{1}{2}$ Chloratome. Aus diesen Gemischen kann mit konz. Salzsäure die Base unverändert zurückerhalten werden. Es wird dabei allerdings viel metallisches Gold abgeschieden.

Die Fällung mit wäßriger Bicarbonat-Lösung verläuft nicht ganz vollständig. Ein Teil des Goldsalzes bleibt gelöst. Er ist aber auch schon verändert. Denn säuert man die gelbe, klare Lösung an, so fallen gelbbraune Flocken aus, die nun nicht mehr in Bicarbonat und Natronlauge oder in verd. Salzsäure löslich sind. Ihre Zusammensetzung entspricht etwa den unter VI beschriebenen Derivaten. Ähnlich uneinheitliche Produkte erhält man auch, wenn man die äthanol. Lösung der Goldsalze mit äthanol. Natriumacetat-Lösung versetzt. Beim Histamin verläuft diese Art der Fällung quantitativ (s. u.). Man kann auf diese Weise z. B. von den Cholininen trennen, die unter diesen Bedingungen nicht gefällt werden. — Beim Stehen an Licht und Luft zersetzen sich die chlor-ärmeren Derivate schon nach kurzer Zeit unter Gold-Abscheidung.

Bemerkenswert ist weiterhin das Verhalten der Derivate IV zu einigen organischen Lösungsmitteln, z. B. Äther, Aceton und besonders zum Dioxan. Wir haben deshalb geprüft, ob die Verbindungen sich zur Darstellung der Basen eignen. Das Dioxan tritt mit dem Goldsalz meist im Verhältnis 1:1 zusammen und haftet sehr fest. Auch bei wochenlangem Stehen an der Luft geht nur ein geringer Teil des Dioxans flüchtig. Die dioxan-haltigen Derivate krystallisieren gut. Sie sind in Wasser sehr schwer löslich. Einige von ihnen sind auch in Äthanol schwer löslich; diese lassen sich dann unverändert daraus umkrystallisieren. So läßt z. B. eine äthanol. Lösung des Derivats IV vom 2.3-Diamino-butan auf Zusatz von wenig Dioxan das Goldsalz fast quantitativ als schwer lösliches, dioxan-haltiges Produkt ausfallen. Auf diese Weise können sowohl kleine Mengen dieses Goldsalzes als auch geringe Mengen Dioxan gefaßt werden. Auch aus wäßriger Lösung der Salze I oder III kann man das dioxan-haltige Produkt IV fällen, wenn man kleine Mengen Dioxan zufügt und mit Natriumacetat die bei der Umwandlung entstehende Salzsäure bindet. Die Reaktionen lassen sich wohl auch quantitativ für diese Base ausbauen. Die dioxan-haltigen Derivate einiger anderer Diamine lassen sich nicht so gut darstellen, weil sie in Äthanol zu leicht löslich sind und aus wäßriger Lösung nicht rein ausfallen. Man kann sie jedoch unmittelbar aus Dioxan allein oder aus wenig Aceton mit viel Dioxan erhalten. Besonders schön ist die Umsetzung beim 1.2-Diamino-2-methyl-propan zu verfolgen, dessen Derivat IV in Dioxan sehr leicht löslich ist. Löst man dieses in Dioxan auf, so schießt aus der klaren Lösung nach wenigen Sekunden das unlösliche, dioxan-haltige Derivat in glänzenden, gelben Prismen heraus. Auch die Derivate III verbinden sich mit dem Dioxan im Verhältnis 1:1 oder 1:1.5 zu gut krystallisierenden Verbindungen. Jedoch haftet hier das Dioxan nur locker. Beim Stehen an der Luft verflüchtigt es sich sehr rasch unter Verwittern der Krystalle. Das Derivat V verbindet sich nicht mit Dioxan. Es läßt sich unverändert daraus umkrystallisieren.

Vor kurzem beschrieb Horn³⁾ beim Histamin ein atypisches Goldsalz, das seiner Formel $C_5H_9N_3$, HCl, AuCl, AuCl₃ nach unserem Typ IV — allerdings mit zuviel C und H — entsprechen würde. Wir haben seinen Versuch nach-

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 207, 111 [1932].

gemacht und gefunden, daß sich seine Angaben zwar reproduzieren lassen, wenn man die angegebenen Bedingungen streng einhält, daß jedoch das so erhaltene Goldsalz ein Gemisch ist. Ein Teil löst sich in Äthanol. Er entspricht dem Derivat III, das wir rein darstellen konnten. Der Rest enthält mehrere Derivate, die wir wegen ihrer Schwerlöslichkeit und ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht trennen konnten. Ein ähnlich zusammengesetztes, in Äthanol unlösliches Derivat läßt sich leicht mit Natriumacetat darstellen. Das normale Chloraurat ist gegen Wasser sehr empfindlich, schon in der Kälte trübt sich die Lösung. Die Annahme Horns, daß die Entstehung seines anomalen Derivates nur vom Imidazol-Ring abhängt, trifft nach unseren Befunden an den Diaminen nicht zu. Unsere Versuche, beim Histamin, außer den Derivaten I und III, weitere reine Derivate darzustellen, schlugen fehl. Es entstanden stets Gemische, die sich aber gleichsinnig wie bei den Diaminen verhielten: Bei steigendem Gold- und Kohlenstoff-Gehalt, sowie fallendem Chlor-Gehalt werden sie immer unlöslicher und schließlich auch explosibel. Auch vom Histamin lassen sich alle Goldderivate mit konz. Salzsäure in das normale Salz überführen. Dabei treten jedoch bei den chlorwasserstoff-ärmeren Derivaten Zersetzungs-Produkte des Histamins und freies Gold auf. Löst man das Derivat III in Äthanol, so krystallisieren beim Stehen langsam gelbe Prismen aus, die einem Mono-aurat vom Typ III entsprechen ($C_5H_9N_3$, $AuCl_3$). Bei den Diaminen konnten derartige Stoffe nicht erhalten werden. Wahrscheinlich hat der schwächer basische Imidazol-Ring in der äthanol. Lösung das Goldchlorid verloren.

Beschreibung der Versuche.

Die Diamine wurden wie früher dargestellt. Die normalen Goldsalze sind an den gleichen Orten beschrieben (s. u.). Die Schmelzpunkte sind korrigiert und so erhalten, daß etwa 30° unterhalb des Schmelzpunktes in das heiße Bad eingetaucht, und in je 10 Sek. um 1° erwärmt wurde. — Analysen nach Pregl. Für die früher schon beschriebenen Goldderivate geben wir noch die Chlor-Analysen an, weil ja die einzelnen Derivate sich vor allem in ihrem Chlor-Gehalt unterscheiden. — Die Angabe über die Löslichkeit in Wasser ist insofern nicht ganz zutreffend, als sich die Goldsalze teilweise zerlegen und Salzsäure abspalten. Dabei fällt dann auch zuweilen ein schwerer löslicher, chlorwasserstoff-ärmerer Anteil aus. — Bei allen Derivaten wurde geprüft, ob die Basen sich wieder unverändert in die normalen Salze zurückverwandeln lassen. Die quantitativ durchgeführten Versuche, die wir nicht ausführlich für die einzelnen Derivate wiedergeben wollen, bewiesen dies. Die Goldderivate wurden dabei mit konz. Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt. Bei den Derivaten V und VI waren hierzu mehrere Stunden nötig. — Die römischen Zahlen bezeichnen die oben erwähnten Typen der Goldsalze.

1.2-Diamino-butan.

- I) Beschrieben⁴⁾. Sehr leicht löslich in Wasser, Äthanol und Aceton.
 II) Ein Mol. Diamin-Chlorhydrat wird in 25-proz. wäßriger Salzsäure mit 1 Mol. Goldchlorid versetzt. Kleine, orange Blättchen, die sich aus konz. Salzsäure umkrystallisieren lassen, bei 197° sintern und bei 204° aufschäumen. Leicht löslich in Wasser und Äthanol. Mit Aceton zerfällt es in Salz I, das in

⁴⁾ B. 66, 1330 [1933].

Lösung geht und Diamin-Chlorhydrat, das ausfällt. Aus der wäßrigen Lösung von II scheidet sich Salz III ab.

$C_4H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot HAuCl_4$ (464.6). Ber. C 10.33, H 3.04, N 6.03, Au 42.44, Cl 38.16.
Gef. ,, 10.33, ,, 3.05, ,, 5.95, ,, 42.38, ,, 37.93.

III. Beschrieben⁴⁾. Gut darstellbar, wenn eine kalt gesättigte, wäßrige Lösung von Salz I 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach dem Abkühlen krystallisieren langsam gelbe Prismen aus. In Wasser wenig, in Äthanol und Aceton sehr leicht löslich.

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2AuCl_3$ (695.3). Ber. Cl 30.60. Gef. Cl 30.24.

Die Derivate III aller unserer Diamine lassen sich gut umkrystallisieren, wenn man sie in wenig Aceton löst und portionsweise Äther zusetzt. Glänzende, gelbe Blättchen, stets ohne Krystallwasser. Gibt man zu der Aceton-Lösung Dioxan statt des Äthers, so werden ebenfalls Blättchen erhalten, die aber dioxan-haltig sind. Das Dioxan verlieren sie beim Stehen an der Luft leicht unter Verwitterung der Krystalle.

IV) Beschrieben⁴⁾. Es enthält 2 Wasserstoff-Atome weniger als dort angegeben. Ein ganz reines Produkt, aber in geringer Ausbeute, entsteht, wenn Derivat III in der 15-fachen Menge Wasser 10 Min. auf dem Wasserbade unter Umschütteln erhitzt wird. Nach Abkühlen gelbe Prismen. Bessere Ausbeute erreicht man, wenn zu einer verdünnten lackmus-sauren Goldchlorid-Lösung Diamin-Chlorhydrat gegeben und die auftretende kongo-saure Reaktion stets mit Natriumacetat beseitigt wird. Das so gewonnene Derivat ist jedoch nicht ganz rein. IV ist in Wasser schwer, in Aceton und Dioxan leicht, in Äthanol löslich.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_5$ (658.8). Ber. C 7.29, H 1.69, N 4.25, Au 59.87, Cl 26.91.
Gef. ,, 7.26, ,, 1.71, ,, 4.24, ,, 59.70, ,, 26.87, 27.22.

Das dioxan-haltige Derivat IV fällt in kleinen, hellgelben Prismen aus, wenn man eine konz. Lösung von Derivat IV in Dioxan stehen läßt. Es enthält 1 Mol. Dioxan und schäumt bei 174°. In Wasser sehr schwer, in Äthanol leicht löslich.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_5 \cdot (C_4H_8O_2)$ (746.9). Ber. C 12.85, H 2.56, N 3.75, Au 52.81.
Gef. ,, 12.93, ,, 2.63, ,, 3.83, ,, 52.64.

VI) Mit Bicarbonat werden hier wie bei allen anderen Diaminen ocker-gelbe bis braunrote, mikro-krystalline Produkte erhalten, die jedoch nicht einheitlich sind. Sie sind in allen Lösungsmitteln unlöslich und enthalten wechselnde Mengen Chlor. Wir beschreiben diese Derivate hier nicht weiter und verweisen auf die des Putrescins, die sich analog verhalten.

1.2-Diamino-2-methyl-propan.

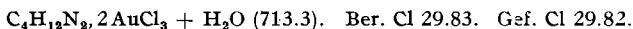
I) Beschrieben⁴⁾⁵⁾. Sehr leicht löslich in Wasser, Äthanol und Aceton. In 10-proz. Salzsäure gelöst, krystallisiert II aus.

II) Darstellung wie beim 1.2-Diamino-butan, es entsteht jedoch bedeutend leichter als dieses. Flache, glänzende, orangefarbene Prismen oder Tafeln. Bei 217° Sintern, bei 227° klare Schmelze. Leicht löslich in Wasser und Äthanol. In Wasser und Aceton verhält es sich wie das 1.2-Diamino-butan-Derivat.

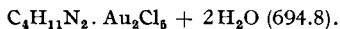
$C_4H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot HAuCl_4$ (464.6). Ber. C 10.33, H 3.04, N 6.03, Au 42.44, Cl 38.16.
Gef. ,, 10.36, ,, 3.07, ,, 6.12, ,, 42.42, ,, 37.87.

⁵⁾ B. 65, 710 [1932].

III) Beschrieben^{4) 5)}. Durch Erwärmen einer wäßrigen Lösung von I bilden sich leicht hellgelbe Prismen mit 1 Mol Krystallwasser. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äthanol und Aceton. Verhält sich im übrigen wie das 1.2-Diamino-butan-Derivat.



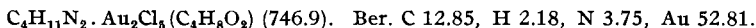
IV) Das Derivat IV wird dargestellt, indem III mit der 20-fachen Menge Wasser 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt wird oder wie beim 1.2-Diamino-butan aus Salz I mit Natriumacetat. Hellgelbe, glänzende Blättchen mit 2 Mol Krystallwasser. Bei 158° Sintern, bei 190—191° Aufschäumen. Aus heißem Äthanol unter Zusatz von wenig Goldchlorid und Wasser unlösbar. Aus Aceton-Äther krystallisiert es wasser-frei. In kaltem Wasser schwer, in Äthanol leicht, in Aceton sehr leicht löslich.



Ber. C 6.91, H 2.18, N 4.03, Au 56.75, Cl 25.52, H₂O 5.19.

Gef. ,, 7.01, ,, 2.27, ,, 4.16, ,, 56.56, ,, 25.62, ,, 5.50.

Das dioxan-haltige Derivat IV: Man löst IV in Dioxan auf, in dem es sehr leicht löslich ist. Nach wenigen Sekunden fallen dann schwer lösliche, gelbe Prismen aus, die 1 Mol Dioxan enthalten. Auch die gesättigte äthanol. Lösung von IV gibt auf Dioxan-Zusatz dieses Produkt. Es läßt sich aus Äthanol unverändert umkrystallisieren; bei 170° sintert es, bei 173—175° schäumt es auf. In Wasser sehr schwer, in Äthanol löslich.



Gef. ,, 13.03, ,, 2.62, ,, 3.84, ,, 52.64.

racem. 2.3-Diamino-butan.

I) Beschrieben⁶⁾. Sehr leicht löslich in Wasser, Äthanol und Aceton. Es ist oft mit III verunreinigt.

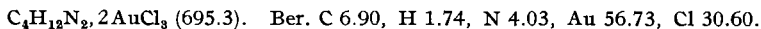
II) Die üblichen Darstellungen ergeben keine einheitlichen Produkte. Aus einer stark sauren Mutterlauge von I wurde es zufällig rein erhalten. Gedrungene, gelbe Prismen mit 1 Mol Krystallwasser. In Wasser und Äthanol sehr leicht löslich, geht aber dabei in III über.



Ber. C 9.95, H 3.34, N 5.81, Au 40.86, Cl 36.73, H₂O 3.73.

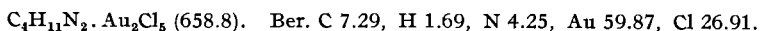
Gef. ,, 9.92, ,, 3.27, ,, 5.74, ,, 40.84, ,, 36.64, ,, 4.18.

III) Entsteht sehr leicht aus I, wenn dieses aus warmem Wasser umkrystallisiert wird. Gelbe Nadeln oder Prismen. Bei 235—237° Aufschäumen. In Wasser wenig, in Äthanol leicht, in Aceton sehr leicht löslich.



Gef. ,, 6.96, ,, 1.76, ,, 3.92, ,, 56.62, ,, 30.84.

IV) Derivat III wird mit etwa der 15-fachen Menge Wasser 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Stunden fällt ein hellgelbes, krystallines Pulver aus. Beim Kochen erscheint dieses sofort, ist jedoch nicht einheitlich. Weitere Darstellung aus Salz I mit Natriumacetat. Färbt sich bei 200° dunkel, zerfließt bei 210° und schäumt bei 217° auf. In Wasser sehr schwer, in Aceton leicht, in Äthanol löslich.



Gef. ,, 7.24, ,, 1.73, ,, 4.23, ,, 59.65, ,, 26.67.

⁶⁾ B. 67, 1006 [1934].

Das dioxan-haltige Derivat: In Dioxan löst sich IV schwer, wandelt sich aber nach einiger Zeit in das dioxan-haltige Derivat um. Dieses kann auch erhalten werden, indem IV in wenig Aceton gelöst und mit viel Dioxan versetzt wird. Gelbe, spitze Prismen mit 1 Mol Dioxan. Aus Äthanol unverändert umkrystallisierbar. Gegen 190° Sintern und Dunkelfärbung, bei 215—217° Aufschäumen. In Wasser nicht, in Äthanol wenig, in Aceton leicht löslich. Die dioxan-haltige Verbindung bildet sich so leicht, daß schon geringe Mengen von Dioxan aus den Lösungen herausgenommen werden. Wir haben dies 1) in Wasser und 2) in 96-proz. Äthanol geprüft. 1) Man kann das dioxan-haltige Produkt fällen, wenn man Salz I oder III in Wasser löst, das etwas Dioxan enthält, und vorsichtig Natriumacetat zusetzt. 2) Aus 30 ccm Äthanol, die 0.5 g vom Derivat IV gelöst enthalten, werden auf 1% Dioxan-Zusatz bei 15—20° nach einiger Zeit etwa 0.35 g dioxan-haltiges, krystallisiertes Goldderivat abgeschieden.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_5(C_4H_8O_2)$ (746.8). Ber. C 12.85, H 2.56, N 3.75, Au 52.81.
Gef. „ 12.82, „ 2.54, „ 3.79, „ 52.88.

Optisch-aktive 2.3-Diamino-butane ((+) und (—) entsprechend der Drehung der freien Basen; beide verhalten sich gleich).

I) Beschrieben⁶⁾. In Wasser sehr leicht, in Äthanol und Aceton leicht löslich. Wandelt sich noch leichter in II und III um als das 1.2-Diamino-butan-Derivat.

II) Wird Salz I aus konz. Salzsäure umkrystallisiert, so erhält man reines Mono-aurat. Derbe, gelbe Nadeln oder Prismen mit 1 Mol Krystallwasser. Bei 217° Sintern, bei 222—223° Aufschäumen. In Wasser und Äthanol sehr leicht löslich, wobei sich aus der wäßrigen Lösung nach kurzer Zeit III abscheidet. Mit Aceton Zerfall wie beim 1.2-Diamino-butan-Derivat.

$C_4H_{12}N_2, HCl, HAuCl_4 + H_2O$ (482.6).

Ber. C 9.95, H 3.34, N 5.81, Au 40.86, Cl 36.74, H_2O 3.73.

Gef. (+) „ 9.96, „ 3.40, „ 5.81, „ 40.87, „ 36.39, „ 4.05.

(—) „ 9.82, „ 3.37, „ 5.74, „ 40.90, „ 36.32, „ 3.97.

III) Krystallisiert leicht aus der wäßrigen Lösung von I oder II, besonders beim Erwärmen. Verdünnte, nicht zu stark saure Chlorhydrat-Lösung gibt mit Goldchlorid nur das Derivat III. Hellgelbe Nadeln oder Prismen, die bei 235—237° aufschäumen. In Wasser wenig, in Äthanol und Aceton leicht löslich. Verhält sich im übrigen wie das 1.2-Diamino-butan-Derivat.

$C_4H_{12}N_2, 2AuCl_3$ (695.3). Ber. C 6.90, H 1.74, N 4.03, Au 56.73, Cl 30.60.

Gef. (+) „ 6.91, „ 1.78, „ 3.96, „ 56.59, „ 30.56.

(—) „ 6.86, „ 1.75, „ 3.99, „ 56.61, „ 30.76.

IV) Wird III in der 10—15-fachen Menge heißem Wasser gelöst und 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man bei längerem Stehen kleine, hellgelbe Prismen mit 1 Mol Krystallwasser. Weitere Darstellung aus Salz I mit Natriumacetat. Bei 210—215° Dunkelfärbung und Zerfließen, gegen 220° Aufschäumen. In Wasser schwer, in Aceton leicht, in Äthanol löslich.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_5 + H_2O$ (676.8).

Ber. C 7.09, H 1.94, N 4.14, Au 58.27, Cl 26.20, H_2O 2.66.

Gef. (+) „ 7.04, „ 1.95, „ 4.19, „ 58.28, „ 26.21, „ 2.88.

(—) „ 7.02, „ 1.92, „ 4.23, „ 58.39, „ 26.09, „ 2.89.

Das dioxan-haltige Derivat wird wie beim *racem.* 2.3-Diamino-butan dargestellt und verhält sich wie dieses. Gelbe, spitze Prismen oder dünne Nadeln mit 1 Mol Dioxan. Von 190° an Sintern, bei 215—217° Aufschäumen.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_5(C_4H_8O_2)$ (746.8). Ber. C 12.85, H 2.56, N 3.75, Au 52.81.
 Gef. (+) „ 12.90, „ 2.57, „ 3.80, „ 52.68.
 (—) „ 12.64, „ 2.64, „ 3.87, „ 52.73.

meso-2.3-Diamino-butan.

I) Beschrieben⁶⁾. In Wasser wenig, in Äthanol leicht, in Aceton sehr leicht löslich. Wandelt sich schwerer in seine anderen Derivate um, als die übrigen 2.3-Diamino-butan-Derivate.

II) War nicht darzustellen.

III) Wird Salz I mit der 10-fachen Menge Wasser 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, so erscheinen nach längerem Stehen flache, gelbe Prismen, die bei 217° sintern, bei 225—227° aufschäumen. In kaltem Wasser schwer, in Äthanol und Aceton leicht löslich. Verhält sich im übrigen wie das 1.2-Diamino-butan-Derivat.

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2AuCl_3$ (695.3). Ber. C 6.90, H 1.74, N 4.03, Au 56.73, Cl 30.60.
 Gef. „ 6.99, „ 1.84, „ 4.08, „ 56.65, „ 30.61.

IV) Wird Derivat III in der 15—20-fachen Menge heißem Wasser gelöst und 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, so krystallisieren nach längerem Stehen kleine, hellgelbe Blättchen mit 1 Mol Krystallwasser. Weitere Darstellung aus Salz I mit Natriumacetat. Bei 197° Aufschäumen. In Wasser schwer, in Aceton leicht, in Äthanol löslich.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_5 + H_2O$ (676.8).
 Ber. C 7.09, H 1.94, N 4.14, Au 58.27, Cl 26.20, H₂O 2.66.
 Gef. „ 7.19, „ 1.93, „ 4.17, „ 58.09, „ 26.25, „ 2.66.

Das dioxan-haltige Derivat: Löst man IV in Dioxan auf, in dem es sehr leicht löslich ist, so fallen nach wenigen Sekunden sehr schwer lösliche, gelbe, flache Prismen aus, die 1½ Mol Dioxan enthalten. Aus wenig Äthanol unverändert umzukrystallisieren. Bei längerem Stehen an der Luft gibt es einen Teil seines Dioxans ab. Von 130° ab allmähliches Zersetzen. In Wasser sehr schwer, in Äthanol ziemlich löslich.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_5(C_4H_8O_2)$ (790.9). Ber. C 15.17, H 2.93, N 3.54, Au 49.87.
 Gef. „ 14.96, „ 2.96, „ 3.62, „ 49.97.

1.3-Diamino-butan.

I) Beschrieben⁷⁾. In Wasser wenig, in Äthanol und Aceton leicht löslich.

II) War nicht darzustellen.

III) Salz I wird in der 15—20-fachen Menge Wasser gelöst und 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen langsam orange Prismen-Drusen mit 1 Mol Krystallwasser. Bei 176° Sintern, bei 180—181° Aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol und Aceton leicht löslich. Verhält sich im übrigen wie das 1.2-Diamino-butan-Derivat.

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2AuCl_3 + H_2O$ (713.3).
 Ber. C 6.73, H 1.98, N 3.93, Au 55.29, Cl 29.83, H₂O 2.53.
 Gef. „ 6.90, „ 1.99, „ 3.88, „ 55.21, „ 29.54, „ 2.52.

⁷⁾ B. 67, 39 [1934].

IV) Darstellung mit Natriumacetat, oder indem man Salz III in der 10—15-fachen Menge Wasser unter Umrühren 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt oder statt dessen kurz aufkocht. Bei längerem Erhitzen tritt leicht freies Gold auf. Beim Erkalten der Lösung fallen ein gelbes Krystallpulver bzw. kleine Prismen aus. Bei 150° Dunkelfärbung, bei 158—159° Aufschäumen. In Wasser sehr schwer, in Aceton leicht, in Äthanol löslich.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_6$ (658.8). Ber. C 7.29, H 1.69, N 4.25, Au 59.87, Cl 26.91.
Gef. „ 7.42, „ 1.87, „ 4.14, „ 59.55, „ 26.74.

Das dioxan-haltige Derivat scheidet sich allmählich als hellgelbes Krystallpulver ab, wenn man IV in Dioxan löst. Löst man IV in wenig Aceton und gibt viel Dioxan zu, so erhält man beim Reiben kleine, gelbe Nadeln mit 1 Mol Dioxan, die bei 145° sintern und bei 148—150° aufschäumen. In Wasser und Dioxan schwer, in Äthanol und Aceton leicht löslich.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_6(C_4H_8O_2)$ (746.8). Ber. C 12.85, H 2.56, N 3.75, Au 52.81.
Gef. „ 13.01, „ 2.67, „ 3.81, „ 52.36.

1.3-Diamino-2-methyl-propan.

I) Beschrieben⁷⁾. In Wasser wenig, in Äthanol und Aceton leicht löslich.

II) Ließ sich nicht darstellen.

III) Salz I wird in der 15-fachen Menge Wasser 5 Min. auf dem Wasserbade erhitzt (bei längerem Erhitzen bildet sich teilweise IV), abgekühlt und filtriert. Allmählich krystallisieren gelbe, glänzende Prismen, die bei 188—189° aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol und in Aceton leicht löslich. Verhält sich im übrigen wie das 1.2-Diamino-butan-Derivat.

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2AuCl_3$ (695.3). Ber. C 6.90, H 1.74, N 4.03, Au 56.73, Cl 30.60.
Gef. „ 6.90, „ 1.84, „ 3.99, „ 56.67, „ 30.45.

IV) Dargestellt wie beim 1.3-Diamino-butan. Es scheidet sich hierbei noch leichter freies Gold ab als bei jenem. Auch bei der Darstellung aus Salz I mit Natriumacetat muß ein vorübergehender Überschuß an Acetat vermieden werden. Kleine, gelbe Prismen, die bei 190° sintern und bei 196° aufschäumen. In Wasser sehr schwer, in Äthanol und Dioxan schwer, in Aceton löslich.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_6$ (658.8). Ber. C 7.29, H 1.69, N 4.25, Au 59.87, Cl 26.91.
Gef. „ 7.44, „ 1.75, „ 4.17, „ 59.81, „ 26.85.

Das dioxan-haltige Derivat: Löst man IV in wenig Aceton, versetzt mit viel Dioxan und gegebenenfalls mit wenig Wasser, so krystallisieren beim Reiben kleine, gelbe Prismen mit 1 Mol Dioxan. Bei 175° Sintern, gegen 185° Zersetzung. In Wasser nicht, in Aceton sehr leicht, in Äthanol löslich.

$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_6(C_4H_8O_2)$ (746.8). Ber. C 12.85, H 2.56, Au 52.81.
Gef. „ 12.97, „ 2.63, „ 52.72.

1.4-Diamino-butan.

I) Das Putrescin-Chloroaurat ist schon früher beschrieben worden⁸⁾. In Wasser wenig, in Äthanol und Aceton leicht löslich. Der Schmelzpunkt hängt bei diesem Salz stark davon ab, wie schnell erhitzt wird; der von Ackermann mit 213—214° angegebene wird nur bei äußerst langsamem

⁸⁾ Ackermann, Ztschr. physiol. Chem. 64, 93 [1910].

Erhitzen erhalten. Erhitzt man wie üblich in 30 Sek. um 1° , so schmilzt das Goldsalz bei 220° und unter unseren Bedingungen — in 10 Sek. um 1° — bei 231 — 232° . Das krystallwasser-haltige Salz gibt in der zugeschmolzenen Capillare bei 179° eine klare, rote Schmelze.

II) War nicht darzustellen.

III) Beim Umkrystallisieren von Salz I aus Wasser fallen I, III, IV und V im Gemisch nebeneinander aus. Man kann sie einigermaßen trennen, wenn man zuerst mit Äthanol I und III, dann mit Aceton IV und schließlich mit Dioxan V herauslöst. Die ersten 3 Derivate werden jedoch dabei mit sich neu bildendem V verunreinigt. — Wenn man eine kalt gesättigte Lösung von I auf dem Wasserbade kurz erwärmt, abkühlt und stehen läßt, so erhält man wenig kleine, gelbe Prismen von III mit 1 Mol Krystallwasser. In Wasser schwer, in Aceton leicht, in Äthanol löslich.

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2AuCl_3 + H_2O$ (713.3). Ber. C 6.73, H 1.98, N 3.93, Au 55.29, H_2O 2.53.
Gef. „ 6.82, „ 1.90, „ 4.25, „ 55.17, „ 2.71.

IV) Ließ sich nicht ganz rein darstellen. Es setzt sich leicht weiter zum Derivat V um. Wenn man das Gemisch von III, IV und V mit viel Wasser auf dem Wasserbade erhitzt und die entstandene Trübung abfiltriert, so fallen nach einiger Zeit gelbe Flocken aus, die bei 155° sintern, bei 158° schmelzen und bei 164 — 165° aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol wenig, in Aceton leicht löslich.

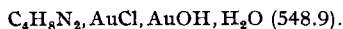
$C_4H_{11}N_2 \cdot Au_2Cl_5$ (658.8). Ber. C 7.29, H 1.69, Au 59.87.
Gef. „ 7.39, „ 1.73, „ 59.55.

V) Erhält man in guter Ausbeute, wenn man in eine heiße wäßrige Lösung von Salz I unter dauerndem Rühren Natriumacetat-Lösung im Überschuß eintropfen läßt. Nach Erkalten wird die Fällung mit Äthanol extrahiert und aus Dioxan umkrystallisiert. Weiß-gelbe Blättchen, die bei 170 — 172° aufschäumen. Beim Erhitzen auf dem Blech verpuffen sie. In Wasser und Äthanol nicht, in Aceton schwer, in heißem Dioxan löslich.

$C_4H_{10}N_2 \cdot Au_2Cl_4$ (622.3). Ber. C 7.71, H 1.62, N 4.50, Au 63.38, Cl 22.79.
Gef. „ 7.66, „ 1.68, „ 4.49, „ 63.22, „ 22.92.

VI) Wenn man Salz I aus Wasser umkrystallisiert oder mit Natriumacetat versetzt, so erhält man als chlor-ärmstes Derivat das Salz V. Die Lösung bleibt dabei sauer. Verwendet man dagegen statt des Acetats Natriumbicarbonat, so geht die Chlor-Abspaltung weiter. Es wird umso mehr Chlorwasserstoff abgespalten, je stärker und überschüssiger die Bicarbonat-Lösung ist. Einheitliche Derivate werden jedoch nicht erhalten, auch nicht mit berechneten Mengen Alkali. — Aus der großen Reihe der verschiedenen Versuchs-Anordnungen wollen wir als Beispiel die folgende angeben: Eine kaltgesättigte Lösung von Salz I wird mit gesättigter Bicarbonat-Lösung bis zur eben lackmus-alkalischen Reaktion versetzt. Die ockergelbe Fällung ist anfangs zuweilen flockig, wandelt sich aber bald in ein mikro-krystallines Pulver um. Die zuletzt aus der Lösung ausfallenden Anteile enthalten weniger Chlor als die ersten. Saugt man die Fällung nach 2 Stdn. ab, so erhält man die unten belegte Zusammensetzung. Die Fällung ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Sie ist stark hygroskopisch, zerfließt aber nicht an der Luft. Besonders wenn sie getrocknet ist, explodiert sie heftig beim Erhitzen und auf Schlag. Sie hat keinen Schmelzpunkt, sondern verpufft bei 139° . Wegen dieses Verhaltens haben wir die Derivate zur Analyse mit Salzsäure in nicht-

explodierende umgewandelt. Daher konnten wir den H-Wert nicht ermitteln. — Die Mutterlauge von der Fällung ist gelb gefärbt und läßt beim Ansäuern gelb-braune Flocken ausfallen, die wechselnde und ähnliche Zusammensetzung haben wie die eben beschriebenen Derivate. Nach der Ausfällung mit Salzsäure ist dieses Produkt nicht mehr löslich, auch nicht in Bicarbonat oder Alkali. Die nachfolgenden Belege sind aus der oben beschriebenen Fällung erhalten. Sie könnten etwa dem folgenden Derivat entsprechen:

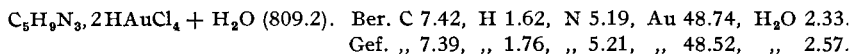


Ber. C 8.74, Cl 6.46, Au 71.85.
Gef. „ 8.70, 8.30, „ 6.20, 5.84, „ 71.76, 72.95, 72.83.

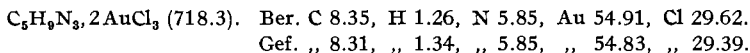
Die analysierten Fällungen ergeben mit konz. Salzsäure in der Hitze etwa die erwartete Menge an unveränderter Base zurück, so daß also echte Verbindungen in den Fällungen vorliegen. Bei gleicher Behandlung geben alle unsere Diamine ähnliche Derivate mit derselben Löslichkeit und dem gleichen Verhalten auch bezüglich der Explosivität.

Histamin.

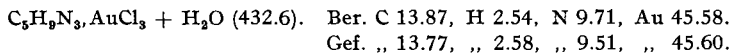
I) Das normale Salz ist von Ackermann beschrieben worden⁹⁾. Es krystallisiert aber aus verd. Salzsäure stets mit 1 Mol Krystallwasser. Die orange-gelben Prismen sind an der Luft beständig. Unter unseren Bedingungen: Gegen 205° sintern sie, bei 212° beginnen sie sich zu zersetzen, bei 222° schäumen sie stark auf. In kaltem Wasser wenig, in heißem nicht unverändert löslich.



III) Salz I wird mit der 15—20-fachen Menge Wasser 3—5 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung trübt sich, und es fällt ein anfangs öliges, braunes Harz aus (zum erheblichen Teil schon III). Von diesem wird schnell durch ein vorgewärmtes Filter abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich dunkel-orange, nadelförmige Prismen ab. Mitunter fällt aus dem Filtrat zuerst ein braunes Öl, das aber bald erstarrt; gegen 190° Sintern, bei 195° Zerfließen, bei 200—202° Aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol und Aceton leicht löslich. Aus Aceton-Äther umfällbar.



Löst man das Derivat III in Äthanol, so fallen nach einiger Zeit kleine, gelbe, flache Prismen aus, die nur 1 Mol AuCl₃ neben 1 Mol Krystallwasser enthalten. Bei 150° beginnen sie unter geringer Zersetzung zu sintern, zwischen 175—180° schäumen sie auf. In Äthanol, Aceton, Dioxan, schwer löslich, in heißem Wasser löslich und daraus umzukrystallisieren.



IV) Bei der Darstellung der Derivate nach Horn³⁾ muß man, außer den von ihm angegebenen Bedingungen, die Zeit des Kochens sehr beachten und sie möglichst kurz halten, etwa 1 Min. Das nach ihm erhaltene Produkt läßt sich mit Äthanol zerlegen. — Versetzt man eine verdünnte, wäßrige Lösung von Salz I mit Natriumacetat, so fällt ein gelb-braunes, mikrokristallines Pulver, das nicht in Äthanol löslich ist, und das etwa wie das

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 65, 504 [1910].

Hornsche Derivat zusammengesetzt ist. Es enthält, auf Derivat IV bezogen, ebenfalls wie jenes zu viel Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff. Löst man Salz I in 96-proz. Äthanol und versetzt mit äthanol. Natriumacetat-Lösung im Überschuß, so fällt das Histamin in Form ähnlich zusammengesetzter Derivate quantitativ aus.

$C_6H_8N_2 \cdot Au_2Cl_6$ (681.8). Ber. C 8.80, H 1.18, Au 57.85.
Gef. „ 9.48, 9.36, „ 1.57, 1.55, „ 57.89, 57.22.

VI) Histamin-Chloroaurat gibt mit Natriumbicarbonat, ebenso wie das Putrescin, unlösliche Goldverbindungen. Auch hier sind die chlor-armen Derivate hygroskopisch und explodieren.

1.2-Diamino-äthan.

I) Beschrieben¹⁰⁾. In Wasser wenig löslich. Bei 230° Sintern, bei 240° Zersetzung.

III) Salz I wird mit der 10-fachen Menge Wasser 5 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen gelbe Prismen mit 1 Mol Krystallwasser. Gegen 190° Sintern, gegen 220° allmähliche Zersetzung, bei 235° Aufschäumen. In Wasser schwer, in Aceton leicht, in Äthanol löslich.

$C_2H_6N_2 \cdot 2AuCl_3 + H_2O$ (658.3). Ber. C 3.50, H 1.47, N 4.09, Au 57.55, H₂O 2.34.
Gef. „ 3.65, „ 1.58, „ 4.01, „ 57.48, „ 2.79.

IV) Derivat III wird mit der 20-fachen Menge Wasser 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen trübt sich die Lösung, und nach einiger Zeit bildet sich ein hellgelbes Pulver (Kugeln) mit 1 Mol Krystallwasser. Gegen 185° Sintern, gegen 205° allmähliche Zersetzung, bei 217—220° Aufschäumen. In Wasser sehr schwer, in Aceton leicht, in Äthanol löslich.

$C_2H_7N_2 \cdot Au_2Cl_6 + H_2O$ (648.8). Ber. C 3.70, H 1.40, N 4.32, Au 60.79, H₂O 2.78.
Gef. „ 3.81, „ 1.42, „ 4.34, „ 60.74, „ 3.19.

1.2-Diamino-propan.

I) Beschrieben¹⁰⁾. In Wasser löslich; sintert bei 228°, schäumt bei 234° auf.

III) Salz I wird mit der 10-fachen Menge Wasser 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Allmählich fällt ein gelbes Krystallpulver mit 1 Mol Krystallwasser aus, das bei 215° sintert und bei 220° aufschäumt. In Wasser schwer, in Aceton leicht, in Äthanol löslich.

$C_3H_{10}N_2 \cdot 2AuCl_3 + H_2O$ (699.3). Ber. C 5.15, H 1.73, N 4.01, Au 56.40, H₂O 2.28.
Gef. „ 5.29, „ 1.69, „ 4.05, „ 56.53, „ 2.01.

IV) Derivat III wird mit der 20-fachen Menge Wasser 5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen gelbes Krystallpulver mit 1 Mol Krystallwasser. Gegen 195° Sintern, zwischen 220—225° Aufschäumen. In Wasser sehr schwer, in Aceton und Äthanol leicht löslich.

$C_3H_9N_2 \cdot Au_2Cl_6 + H_2O$ (662.8). Ber. C 5.43, H 1.67, N 4.23, Au 59.51.
Gef. „ 5.56, „ 1.71, „ 4.40, „ 59.37.

¹⁰⁾ Gutbier u. Obermaier, Ztschr. angew. Chem. 70, 415 [1911].

1.3-Diamino-propan.

I) Orange Prismen mit 1 Mol Krystallwasser, die bei 230° sintern und bei 235° aufschäumen. In Wasser wenig, in Aceton und Äthanol leicht löslich.

$C_3H_{10}N_3, 2HAuCl_4 + H_2O$ (772.2). Ber. C 4.66, H 1.83, N 3.63, Au 51.08, H_2O 2.33.
Gef. „ 4.80, „ 1.86, „ 3.60, „ 50.75, „ 2.79.

III) Salz I wird mit der 10-fachen Menge Wasser 5 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen gelbes Krystallpulver. Beginnt gegen 180° zu sintern und gegen 205° sich zu zersetzen. In Wasser schwer, in Aceton leicht, in Äthanol löslich.

$C_3H_{10}N_2, 2AuCl_3$ (681.3). Ber. C 5.29, H 1.48, N 4.11, Au 57.89.
Gef. „ 5.21, „ 1.60, „ 4.00, „ 58.03.

IV) Derivat III wird in der 30-fachen Menge Wasser 5 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Es scheidet sich hierbei leicht freies Gold ab. Nach Filtrieren gedrungene, gelbe Prismen, die bei 165° sintern, bei 170° aufschäumen. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton löslich.

$C_3H_9N_2 \cdot Au_2Cl_5$ (644.8). Ber. C 5.59, H 1.41, Au 61.17.
Gef. „ 5.51, „ 1.48, „ 62.27.

1.4-Diamino-2-methyl-butan.

I) Beschrieben¹¹⁾. In Wasser schwer, in Aceton und Äthanol leicht löslich.

III) und IV) ließen sich nicht einheitlich darstellen.

V) Dargestellt wie beim 1.4-Diamino-butan. Weißgelbe Blättchen. Bei 145° Sintern, bei 165° Zersetzung. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton und Dioxan löslich.

$C_8H_{10}N_2 \cdot Au_2Cl_4$ (636.4). Ber. C 9.43, H 1.90, N 4.40, Au 61.98.
Gef. „ 9.48, „ 2.01, „ 4.39, „ 61.48.

Der Rockefeller Foundation danken wir für Mittel zur Durchführung dieser Arbeit.

325. Erwin Ott: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung (II. Mittel.).

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Techn. Hochschule in Stuttgart.]
(Eingegangen am 19. Juli 1935.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß beim Ersatz der Amino-Gruppe durch die Hydroxylgruppe mit Hilfe von salpetriger Säure die Reaktionsgeschwindigkeit beim Ablauf der Reaktion in wäßriger Lösung, also in der bisher üblich gewesenen Ausführungsform, sehr viel kleiner ist als in wasser-freiem Lösungsmittel, wie Eisessig. Diese Beobachtung steht mit der Anwendung des Massenwirkungs-Gesetzes völlig im Einklang, weil Wasser eines der Reaktionsprodukte bei der Diazotierung ist. Bei der Anwendung dieser Beobachtung auf das Problem der Waldenschen Umkehrung ergab sich, daß in wäßriger Lösung, also bei kleiner Reaktionsgeschwindigkeit, aus (+)-Phenyl-äthylamin

¹¹⁾ Oldach, B. 20, 1654 [1887].

¹⁾ A. 488, 186 [1931], 491, 287 [1931].