

Über eine Synthese alkylierter Penta- methyldiamine und alkylierter Piperidine aus β -Glycolen

(I. Mittheilung)

von

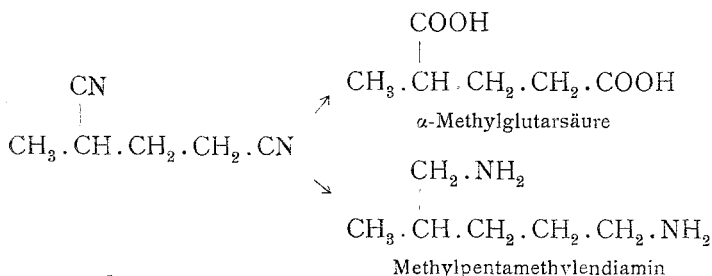
Dr. Adolf Franke und Dr. Moriz Kohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

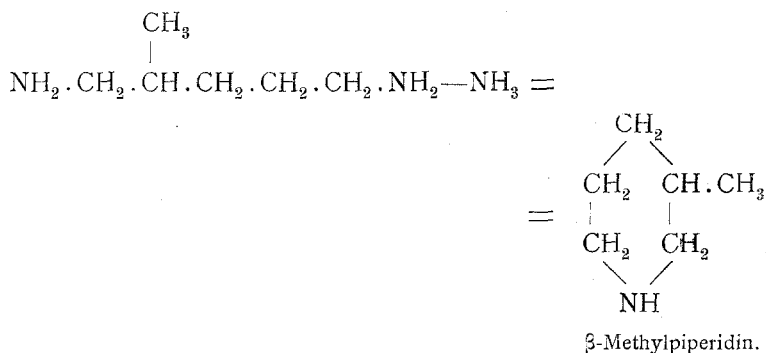
Synthese des Methylpentamethyldiamins und des β -Methylpiperidins.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung¹ berichteten wir über die Synthese des α -Methyltrimethylencyanids, dessen Constitution wir durch Überführung in α -Methylglutarsäure feststellten. Es ist uns nun gelungen, aus diesem Cyanid, analog der bekannten Synthese des Pentamethyldiamins und des Piperidins von Ladenburg,² durch Reduction mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung das Methylpentamethyldiamin und ferner das β -Methylpiperidin darzustellen.

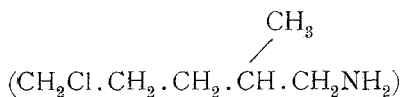


¹ Monatshefte für Chemie, 23 (1902).

² Berl. Ber., 18, 2956; 19, 780.



Das Methylpentamethylendiamin, das einzige bis jetzt bekannte Homologe des Pentamethylendiamins, ist in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten dem Pentamethylendiamin außerordentlich ähnlich. Es stellt wie dieses eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von ekelregendem, an Sperma und Piperidin erinnerndem Geruche dar. Durch Ammoniakabspaltung geht das Methylpentamethylendiamin leicht in das β -Methylpiperidin über. Das β -Methylpiperidin ist bereits synthetisch erhalten worden. Hesekei¹ und später auch Stöhr² stellten es durch Reduction des β -Picolins dar, Funk³ erhielt es aus dem β -Methyl- ϵ -chloramylamin



durch Abspaltung von Chlorwasserstoff. Das von uns erhaltene β -Methylpiperidin erwies sich vollkommen identisch mit der von den genannten Forschern beschriebenen Base.

Reduction des Methyltrimethylencyanids.

20 g des Cyanids⁴ wurden in einem geräumigen Kolben (3 l) in absolutem Alkohol (circa 600 cm³) gelöst und in die siedende Lösung metallisches Natrium im Überschusse möglichst

¹ Annalen, 247, 67; Berl. Ber., 18, 911.

² Journal für prakt. Chemie, 45, 20.

³ Berl. Ber., 26, 2568.

⁴ Wir verwendeten hiezu das nicht ganz reine Cyanid, welches, wie wir a. a. O. zeigten, etwas Brom enthält.

rasch eingetragen. Da die anfangs stürmische Wasserstoffentwicklung bald nachließ, wurde nach Bedarf noch absoluter Alkohol (ungefähr $\frac{3}{4} l$) zugesetzt. Nach vollendeter Reduction wurde der Alkohol am Ölbade abdestilliert — derselbe enthielt das bei der Reduction gebildete Methylpiperidin — und dann nach Zusatz von Wasser zum Destillationsrückstande stark überhitzter Wasserdampf (160°) durchgeleitet, solange das Destillat noch alkalisch reagierte. Dieses letztere wurde auf

Methylpentamethyldiamin

verarbeitet. Zu diesem Ende wurde es mit Salzsäure¹ genau neutralisiert, eingedampft und das zurückbleibende, stark gefärbte und zerfließliche Chlorhydrat im Vacuum getrocknet. Auf Zusatz von concentrirter Kalilauge und festem Stangenkali schied sich die Base als braunes, nach Sperma und Piperidin riechendes Öl ab. Dasselbe wurde durch Ausschütteln mit Äther, dem etwas Alkohol zugesetzt war, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit festem Kali getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers (Rohproduct etwa 10 g) unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Hierbei gieng die Hauptmenge von 180 bis 190° über. Bei nochmaliger Destillation mit vorgelegtem Kalirohre erhielten wir die Hauptfraction von 183 bis 188° (187°) und einen nicht unbeträchtlichen Vorlauf von 120 bis 180° . Die Analyse der so erhaltenen, scheinbar ganz reinen Base ergab aber Zahlen, die nur annähernd mit den für Methylpentamethyldiamin berechneten übereinstimmten.

- I. $0\cdot1764 g$ Substanz lieferten $0\cdot2126 g$ Wasser und $0\cdot4056 g$ Kohlensäure.
- II. $0\cdot1498 g$ Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, $31 cm^3$ feuchten Stickstoff bei $741 mm$ Barometerstand und $19^\circ C$.
- III. $0\cdot1408 g$ Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, $28\cdot5 cm^3$ feuchten Stickstoff bei $742 mm$ Barometerstand und $19^\circ C$.

¹ Es wurden $31\cdot47 cm^3$ einer Salzsäure vom Titre $1 cm^3 = 0\cdot1708 g$ HCl verbraucht; das entspricht $8\cdot5 g$ Diamin.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_6H_{16}N_2$
C	62·71	—	—	62·07
H	13·39	—	—	13·80
N	—	23·19	22·71	24·14

Wir trockneten deshalb die Base nochmals über Natrium und destillierten wieder unter gewöhnlichem Drucke (Hauptfraction 186 bis 188°), erhielten aber bei der Analyse wieder nur annähernd stimmende Zahlen. Erst als wir im luftverdünnten Raume (13 *mm*) destillierten (Siedepunkt 78 bis 80°), erhielten wir das Diamin analysenrein.

0·2236 *g* lieferten bei der Verbrennung 0·2690 *g* Wasser und 0·5009 *g* Kohlensäure.

0·1497 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 32·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 22° C. und 752 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_{16}N_2$
C	61·99	62·07
H	13·37	13·80
N	24·19	24·14

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn bewirkten 0·0188 *g* Substanz, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 210 *mm* Paraffinöl. Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Toluol = 1269):

	Berechnet für
	$C_6H_{16}N_2$
113·6	116

Es scheint demnach, dass die Base nur unter vermindertem Drucke unzersetzt¹ destilliert. Wahrscheinlich zerfällt

¹ Analoge Beobachtungen rühren auch von Herries und Hega, Berl. Ber., 31, 550 (1898) und 32, 1191 (1899), sowie von Curtius und Clemm, Journal für prakt. Chemie, 62, 207 und von Curtius und Steller, ebenda, 62, 227 (1900) her.

sie bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke theilweise in Ammoniak und Methylpiperidin, mit welcher Annahme nicht nur die Analysenzahlen der unter gewöhnlichem Drucke destillierten Base (Stickstoff und Wasserstoff zu wenig, Kohlenstoff zu viel), sondern auch die Beobachtung übereinstimmt, dass nach jeder neuen Destillation ein nach Ammoniak und Methylpiperidin riechender Vorlauf erhalten wurde.

Das reine Methylpentamethyldiamin stellt eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche durchdringend nach Sperma und Piperidin riecht. Sie raucht schwach an der Luft, bildet mit Salzsäure Nebel und löst sich leicht in Alkohol und in Wasser, schwer in Äther. Das Chlorhydrat der Base konnte nicht ganz rein erhalten werden. Es hinterbleibt beim Abdunsten des mit Salzsäure genau neutralisierten Diamins als weiße, nicht krystallisierte, wachsähnliche Masse. An der Luft zerfließt es und gibt im Vacuum, über Schwefelsäure und festem Ätzkali getrocknet, nicht nur Wasser, sondern, wie es scheint, auch Chlorwasserstoff ab. Auch bei 110° nahm das Gewicht stetig ab. Die Chlorbestimmung des im Vacuum getrockneten¹ Chlorhydrates (aus der analysenreinen Base gewonnen) ergab $36 \cdot 19\%$ Chlor (berechnet auf $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl = 37 \cdot 46\%$ Chlor). In Wasser und absolutem Alkohol ist das Chlorhydrat sehr leicht löslich.

Durch Fällen der Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid konnte das

Chloroplatinat

als gelber, pulverig krystallinischer Niederschlag erhalten werden. Es wurde vom überschüssigen Platinchlorid durch Waschen mit Wasser befreit und im Vacuum getrocknet. Die Analysen ergaben:

- I. $0 \cdot 3382$ g Substanz ließen beim Glühen $0 \cdot 1254$ g Platin.
 II. $0 \cdot 3064$ g Substanz ließen $0 \cdot 1135$ g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
Pt	37·08	37·00	37·02

¹ Vollständige Gewichtskonstanz konnte nicht erreicht werden.

Das Chloroplatinat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heißem Wasser löslich und scheidet sich aus der heiß gesättigten Lösung als feines Krystallpulver ab.

Das

Golddoppelsalz

ist in Wasser leicht löslich und konnte daher nur durch Abdunsten einer mit der berechneten Menge Goldchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrates in Form braungelber, wohl ausgebildeter Krystalle erhalten werden. Dieselben wurden von der Mutterlauge abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zerrieben und im Vacuum zum constanten Gewicht getrocknet. Beim Erhitzen auf 110° veränderte sich das Gewicht nicht mehr.

0.3317 g hinterließen beim Glühen 0.1642 g metallisches Gold.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$
Au	49.50	49.44

Zerrieben stellt das Golddoppelsalz ein feurig gelbes Pulver dar, das sich in Wasser, Alkohol und auch in Äther, dem etwas Alkohol zugefügt ist, leicht löst.

Dibenzoylmethylpentamethyldiamin.

Nach Schotten-Baumann benzoiliert, gibt die Base ein dickes Öl, aus welchem durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol das Benzoylderivat als lockeres Haufwerk feiner Nadelchen erhalten werden konnte. Die Substanz schmolz gegen 274° , nachdem bereits gegen 250° Sinterung eingetreten war. Die Analyse ergab:

0.1512 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 11.5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 750 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}N_2(C_6H_5 \cdot CO)_2$
N	8.62	8.65

Zur Charakterisierung des Methylpentamethylen-diamins eignen sich demgemäß am besten das relativ schwer lösliche Chloroplatinat und das auffallend hoch schmelzende Benzoyl-derivat.

β -Methylpiperidin.

Das nach der Reduction des Cyanids erhaltene alkoholische Destillat wurde mit Salzsäure genau neutralisiert,¹ hierauf eingedampft und das zurückbleibende braungefärbte Chlorhydrat im Vacuum getrocknet, dann mit Kalk verrieben und schließlich der trockenen Destillation unterworfen. Die hierbei erhaltene Base gieng bei nochmaliger Destillation von 120 bis 124°² als wasserheile, nach Piperidin riechende Flüssigkeit über. Mit Salzsäure neutralisiert und mit Platinchlorid versetzt, gab sie erst nach einigem Stehen ein schön krystallisiertes Chloroplatinat (zu Büscheln vereinigte Nadeln), welches vacuum-trocken analysiert wurde.

0.1345 g hinterließen beim Glühen 0.0430 g metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2 C_6H_{11}NCl.PtCl_4$
Pt	31.98	32.05

Dieses Platindoppelsalz lässt sich auch ohne Zersetzung bei 110° trocknen; in seinen Eigenschaften gleicht es vollständig dem von Stöhr³ beschriebenen Chloroplatinat des β -Methylpiperidins.

Die bei einem zweiten Reduktionsversuche neben Methylpentamethylen-diamin erhaltene mit Alkohol flüchtige Base wurde nicht wie beim ersten Versuche durch Destillation mit

¹ Dazu wurden 7.4 cm³ einer Salzsäure vom Titre 1 cm³ = 0.1708 g HCl verbraucht; das entspricht ungefähr 3.5 g Methylpiperidin.

² Siedepunkt des β -Methylpiperidins; vergl. Hesekei, Annalen, 247, 67; Berl. Ber., 18, 911 (Siedepunkt 124 bis 126° uncorr.) und Stöhr, Journal für prakt. Chemie.

³ Stöhr, Journal für prakt. Chemie, 48, 17.

gebranntem Kalk, sondern durch Kalilauge aus ihrem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und über metallischem Natrium getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers resultierende Rückstand wurde fractioniert. Die Hauptfraction, die von 110 bis 130° übergegangen war, lieferte beim Abdampfen mit verdünnter Salzsäure ein gut krystallisiertes Chlorhydrat, das nach dem Trocknen im Vacuum durch Umkrystallisieren aus Benzol in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 171° erhalten wurde. Derselbe stimmt mit dem von Stöhr¹ angegebenen Schmelzpunkt vollständig überein.

0·0868 g vacuumtrockener Substanz lieferten, nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt, 0·0916 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}N.HCl$
Cl	26·09	26·14

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die bei der Reduction mit Natrium neben Methylpentamethylendiamin erhaltene Base identisch mit dem β -Methylpiperidin ist.

Es ist uns übrigens auch gelungen, direct aus dem Methylpentamethylendiaminchlorhydrat durch trockene Destillation das Methylpiperidinchlorhydrat — allerdings nur in schlechter Ausbeute — zu erhalten. Zu diesem Ende wurde das Chlorhydrat des Diamins aus einem kleinen Destillierkolben einer möglichst raschen trockenen Destillation unterworfen. Dabei blieb im Destillationsgefäße eine beträchtliche Menge eines dunkel gefärbten Harzes zurück. Das in die Vorlage herübersublimierte, von färbenden Verunreinigungen durchsetzte Rohproduct wurde mit starker Kalilauge aufgenommen und die freigemachte Base mit Wasserdampf abdestilliert. Beim Abdampfen des mit verdünnter Salzsäure neutralisierten Destillates blieb das Chlorhydrat als stark gefärbte, undeutlich krystallinische Masse zurück, die zunächst durch Digerieren ihrer

¹ Journal für prakt. Chemie, I. c.

wässrigen Lösung mit Thierkohle bei Wasserbadtemperatur von der Hauptmenge der färbenden Verunreinigungen befreit wurde. Die filtrierte Lösung lieferte beim Abdampfen ein nunmehr kaum gefärbtes Chlorhydrat, das zunächst im Vacuum über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet und schließlich aus Benzol umkrystallisiert wurde. Wir erhielten hiebei ein rein weißes, in feinen Nadeln gut krystallisiertes Chlorhydrat vom Schmelzpunkte 169° , nachdem bei 163° schwache Sinterung zu bemerken war. Die Analyse ergab:

0·1380 g lieferten, in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung gefällt, 0·1464 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}N \cdot HCl$
Cl	26·22	26·14