

Versuche zur Synthese des 1,5-Diamino- pentanols 3

von

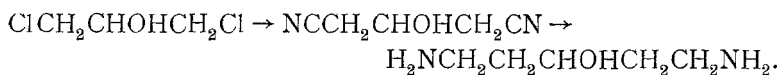
Otto Morgenstern und Ernst Zerner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1910.)

Durch die Versuche, über die wir im nachstehenden berichten, wollten wir das 1,5-Diaminopentanol 3 in größerer Menge darstellen, um von diesem durch Ringschluß zu dem noch unbekanntem γ -Oxypiperidin zu gelangen. Obwohl wir dieses Ziel noch nicht in der von uns erwünschten Weise erreicht haben, sind wir gezwungen, schon jetzt über die bisherigen Versuchsergebnisse zu berichten, da der eine von uns das hiesige Laboratorium auf längere Zeit verläßt.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des Diaminoalkohols diente uns das symmetrische Dichlorhydrin. Durch Einwirkung von Cyankalium stellten wir daraus das entsprechende Dinitril her und reduzierten dieses zu dem 1,5-Diaminopentanol 3.



Leider waren die Ausbeuten äußerst unbefriedigend, so daß der Diaminoalkohol bloß in Form seines Pikrates analysiert werden konnte.

Über die Einwirkung von Cyankalium auf das symmetrische Dichlorhydrin berichtet schon Simpson,¹ der glaubte, durch Verseifung des entstehenden Dinitrils — es zu isolieren hat er sich nicht bemüht — die symmetrische Oxyglutarsäure erhalten zu haben. v. Pechmann und Jenisch² wiesen dann

¹ Annalen, 133, 75.

² Berl. Ber., 24, 3250 (1891).

nach, daß diese Oxyglutarsäure mit der Säure Simpson's nicht identisch ist und sprechen in derselben Arbeit die Vermutung aus, daß Simpson unreine Glutaconsäure in Händen gehabt habe. Wir konnten feststellen, daß bei der Behandlung des erwähnten Nitrils mit Mineralsäure (ähnlich dem Verfahren Simpson's) tatsächlich Glutaconsäure erhalten wird. Wir stellten das Kupfersalz dieser Säure dar, welches in der Literatur noch nicht beschrieben ist.

Die Reaktion des Dichlorhydrins mit Cyankalium wurde von uns unter verschiedenen Versuchsbedingungen vorgenommen. 125 g fein gepulvertes Cyankalium wurden in 160 g 90prozentigem Äthylalkohol suspendiert und mit 100 g Dichlorhydrin, d. i. 1 Molekül Dichlorhydrin auf 2 Moleküle Cyankalium, versetzt. Dann wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler anfangs gelinde, später zum Sieden erhitzt. Die Einwirkung verläuft unter diesen Bedingungen so langsam, daß die Reaktionswärme nicht ausreicht, um das Reaktionsgemisch im Sieden zu erhalten. Geruch nach Blausäure und Ammoniak ist nur wenig merklich. Nach fünfstündigem Kochen wurde vom gebildeten Kaliumchlorid durch ein Filter abgesehen und der Niederschlag mit siedendem 90prozentigen Alkohol mehrfach extrahiert. Die alkoholischen Lösungen, die stark braun gefärbt sind, wurden vereinigt und unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft.

Das Nitril wird bei diesem Verfahren als feste, schwarzbraune, amorphe Masse erhalten, deren Entstehung wohl auf Polymerisation zurückzuführen ist. Es ist sehr hygroskopisch, äußerst leicht in Wasser löslich, unlöslich hingegen in allen organischen Lösungsmitteln, sofern sie nicht wasserhaltig sind. Bei der Destillation, selbst unter vermindertem Druck, erfolgt Zersetzung.

Die Herstellung des Nitrils wurde auch derart durchgeführt, daß wir eine wässrige, kalt gesättigte Lösung von 125 g Cyankalium zu einer Lösung von 100 g Dichlorhydrin in 1000 g Alkohol langsam zufließen ließen. Das Reaktionsgemisch gerät bald ins Sieden und der Verlauf der Reaktion kann durch das Zutropfen der Cyankaliumlösung leicht geregelt werden. Nach beendeter Reaktion wurde vom Chlorkalium abfiltriert

und die wässrig-alkoholische Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Auch hier erhielten wir denselben amorphen schwarzbraunen Körper. Die Versuchsbedingungen wurden dann noch vielfach variiert, ohne daß jedoch ein anderes Produkt resultierte.

Das Nitril durch Umkrystallisieren in analysenreine Form zu bringen, wollte uns nicht gelingen. Wir haben daher, um uns zu überzeugen, ob überhaupt der gewünschte Körper vorlag, einen Teil desselben verseift und erhielten statt der erwarteten β -Oxyglutarsäure deren Wasserabspaltungsprodukt, die Glutaconsäure.

Das Nitril wurde mit starker wässriger Kalilauge am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad zur feuchten Salzmasse eingedampft. Diese extrahierten wir einigemal mit siedendem Äthylalkohol; es resultierten schwarzbraun gefärbte Extrakte, die — im Vakuumexsikkator über Kalk und Schwefelsäure eingedunstet — einen stark verunreinigten krystallinischen Rückstand lieferten. Dieser wurde in Wasser aufgenommen und durch 24 Stunden mit wässriger Kupferacetatlösung gekocht. Dabei schied sich glutaconsaures Kupfer als blaugrünes, feines Krystallpulver aus. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem nur wenig leichter löslich. Beim Erhitzen wird es bei 250° braun, ohne sich bis 300° weiter merklich zu verändern.

0·2911 g Substanz gaben beim Glühen 0·1210 g Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
Cu	33·21	$ \begin{array}{c} \text{COO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_4 \quad \text{Cu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{array} $ 33·19

Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol neben Glutaconsäure (Schmelzpunkt 129° bis $129\cdot5^\circ$) noch eine geringe Menge der von v. Pechmann beschriebenen Diglutaconsäure vom Schmelzpunkt 206° bis 207° erhalten.

Da es nicht gelang, das Nitril zu reinigen, mußte zur Reduktion das Rohprodukt verwendet werden. Die besten Resultate wurden bei der Verwendung von Natrium und Amylalkohol erzielt. 30 g des rohen Nitrils wurden mit 1700 g Amylalkohol zum Sieden erhitzt und 190 g, d. i. ungefähr die vierfache berechnete Menge Natrium in Stücken möglichst schnell eingetragen. Der entweichende Wasserstoff wurde, um etwa flüchtiges Amin nicht zu verlieren, durch verdünnte Salzsäure hindurchgeleitet, doch konnte in derselben nur Chlorammon nachgewiesen werden. Nach beendeter Reduktion wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und solange im Wasserdampfstrom destilliert, als die übergehende Flüssigkeit noch merklich alkalisch reagierte. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockene eingedampft und die Chlorhydrate mit starker wässriger Kalilauge zersetzt. Dabei scheidet sich der Diaminoalkohol als braune Flüssigkeit aus; er wurde in Äther aufgenommen, mit festem Ätzkali gut getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers unter Atmosphärendruck fraktioniert. Ein scharfer Siedepunkt wurde nicht beobachtet; die Hauptmenge geht zwischen 255 und 270° über.

Das Destillat ist farblos und besitzt einen eigentümlichen fauligen Amingeruch. Es wurde in Wasser aufgenommen und mit heiß gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung gefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigte das feinpulverige Pikrat den Zersetzungspunkt 272° (Substanz bei zirka 260° eingesenkt).

0·1675 g Substanz gaben 29·8 cm^3 feuchten Stickstoff (21°, 750 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}ON_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$
N	19·88	19·45

Die Ausbeute an reinem Pikrat betrug nur 0·6 g. Es wurde deshalb die Reduktion noch in Äthylalkohol mit Natrium, in salzsaurer Lösung mit Zinn, mit Zink und mit Natriumamalgam, auch elektrolytisch in schwefelsaurer Lösung mit Bleielektroden versucht, doch waren die Resultate noch unbefriedigender.