

171. Alfred Einhorn und Benjamin S. Bull:
 Ueber das Ortho-Hexamethylendiamin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Akademie der
 Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. März.)

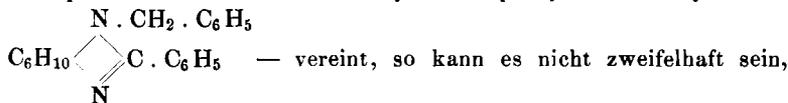
Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des hexahydrirten *o*-Phenylendiamins diente uns die von Meyenberg und dem Einen¹⁾ von uns entdeckte Hexahydroanthranilsäure. Der Ester dieser Verbindung geht bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in das Hexahydroanthranilsäureamid über, welches sich aus absolutem Alkohol in weissen Kryställchen vom Schmp. 153.5⁰ abscheidet.

Giebt man zur wässrigen Lösung dieses Amids vorsichtig Oxydationsmittel z. B. Chlorkalk oder lässt man noch zweckmässiger unterbromigsaurer Alkalien auf die Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes des Amids einwirken, so scheidet sich aus der alkalischen Flüssigkeit eine um 2 Atome Wasserstoff ärmere Verbindung aus, die ihre Entstehung einer eigenthümlichen neuen Reaction verdankt.

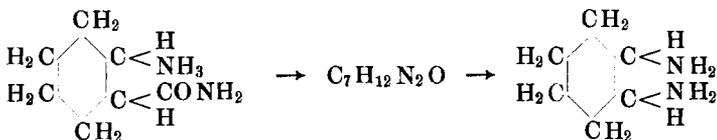
Das Oxydationsproduct, welches basische Eigenschaften besitzt und sich in Säuren auflöst, krystallisirt aus heissem Wasser in federartig gruppirten kleinen Nadeln vom Schmp. 230—232⁰, es giebt bei der Analyse für die Formel $C_7H_{12}N_2O$ stimmende Werthe und wurde als monomolekular befunden. Fehling'sche Lösung reducirt dasselbe in der Wärme und auf Zusatz von Nitrit zur schwefelsauren Lösung entsteht eine gelbe krystallisirende Nitrosoverbindung. Wir haben uns mit dieser Verbindung, deren empirische Zusammensetzung einem Anhydrid der Hexahydrohydrazinbenzoësäure entsprechen würde, für welche aber noch mehrere andere Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen sind, noch nicht eingehend genug beschäftigt, um uns schon jetzt über ihre Structur zu äussern. Gegen Alkalien erweist sich das Oxydationsproduct sehr beständig, wir haben es z. B. mit 25procentiger Natronlauge gekocht, ohne die geringste Veränderung wahrzunehmen. In auffallendem und sehr bemerkenswerthem Gegensatz zu der Resistenz gegen Alkalien steht das interessante Verhalten der Verbindung gegenüber den Halogenwasserstoffsäuren. Schon beim Eindunsten der wässrigen Lösung des Oxydationsproductes mit Salzsäure bemerkt man eine Gasentbindung und das hinterbleibende Salz, welches sich aus einem Gemisch von Spirit und Essigäther in feinen Kryställchen abscheidet, giebt bei der Analyse Werthe, welche zur empirischen Formel $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ passen, und es wirft sich daher die Frage auf, ob das Salz das Dichlorhydrat des hexahydrirten Phenylhydrazins oder des isomeren hexahydrirten *o*-Phenylendiamins darstellt?

¹⁾ Diese Berichte 27, 2466.

Da die Verbindung Fehling'sche Lösung selbst in der Wärme nicht reducirt und weil die mit kohlen-saurem Kali in Form eines Oeles abgeschiedene Base des Salzes sich mit 2 Molekülen Benzaldehyd zu einem in Säure löslichen Condensationsproduct vom Schmp. 132.5° — dem Hexahydro-*o*-phenylenbenzbenzylamidin



dass das *o*-Hexamethylen-diamin vorliegt.



Es sei noch hervorgehoben, dass sich die Reaction, welche vom Hexahydroanthranilsäureamid zum Hexamethylen-diamin führt, von dem eleganten Verfahren A. W. Hofmann's ¹⁾ zur Darstellung der Amine aus den Säureamiden und den interessanten Versuchen von Hoogewerff und van Dorp ²⁾, welche mit unterbromigsäurem Kali z. B. Phtalimid in Anthranilsäure und Phtalsäurediamid in *o*-Ureïdobenzoë-säure übergeführt haben, dadurch unterscheidet, dass sie sich nicht in alkalischer, sondern nur in saurer Lösung zu Ende führen lässt. Es liegen hier wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse vor wie sie S. Blumenfeld ³⁾ beim Cinchomeronamid beobachtet hat, das sich ebenfalls zu einer um 2 Wasserstoffatome ärmeren Verbindung — dem Cinchomeronazid — oxydiren lässt, welches beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, allerdings erst bei 180—190°, in 2 isomere Amidopyridincarbon-säuren übergeführt wird.

Wir behalten uns vor, zu prüfen, ob auch die amidirten Säureamide anderer Reihen den beschriebenen Metamorphosen zugänglich sind.

¹⁾ Diese Berichte 15, 410. ²⁾ Rec. trav. chim. X, 4—12.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 16, 693.