

Ich möchte zum Schluss noch hervorheben, dass ich niemals eingesehen habe, weshalb a priori flüssige Racemkörper weniger wahrscheinlich sein sollten als feste<sup>1)</sup>.

Hrn. Dr. Doctor sage ich für seine werthvolle Unterstützung besten Dank.

## 276. Leopold Bleier: Bildung secundärer Basen aus Aethylendiamin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

### I. Einwirkung von Trimethylenbromid auf Aethylendiamin.

Analog der Bildung des Piperazins aus Aethylenbromid und Aethylendiamin<sup>2)</sup> suchte ich durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Aethylendiamin einen siebengliedrigen Kohlenstoff-Stickstoff-Ring, das Trimethylenäthylendiamin, darzustellen<sup>3)</sup>. Beim Zusammengiessen berechneter Mengen der Base und des Bromids fand lebhaftere Erwärmung statt, und das Reactionsproduct bildete eine gelbe, schmierige Masse, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Zur Verlangsamung der Reaction wurden bei einem zweiten Versuche das Amin und das Bromid, beide in Alkohol gelöst, unter Eiskühlung in einem Einschmelzrohr zusammengebracht und mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine weisse Krystallmasse, die in Wasser sehr leicht, in sonstigen Lösungsmitteln aber unlöslich war. Die Analyse dieses Salzes machte es wahrscheinlich, dass ein Gemenge von bromwasserstoffsauerm Aethylendiamin und bromwasserstoffsauerm Trimethylenäthylendiamin vorliege. Doch war es nicht möglich, aus diesem Salze eine Base mit constantem Siedepunkte zu

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit darf ich vielleicht mittheilen, dass ich mit Roozeboom ganz einverstanden bin, wenn er (vergl. diese Berichte 32, 539) meint, dass bei der Umwandlungstemperatur partiell racemischer Verbindungen die gleiche Löslichkeit der Componenten stattfinden kann, aber nicht stattfinden muss. Der betr. Satz in meiner Abhandlung, den er beanstandet (diese Berichte 32, 54), hat nur durch eine unglückliche Wendung eine Form erhalten, aus der man das Gegentheil schliessen kann.

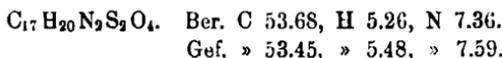
<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 326.

<sup>3)</sup> Es ist bemerkenswerth, dass es verhältnissmässig leicht gelingt, diesen Siebenring herzustellen, während es in keiner Weise gelingen wollte, Methylpiperazin aus Aethylendiamin und Propylenbromür darzustellen.

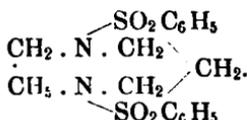
erhalten. Ich ging nun zur Methode von O. Hinsberg zur Darstellung secundärer Amine über<sup>1)</sup>.

#### Trimethylenäthylendibenzolsulfamid.

Das durch Einwirkung zweier Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid auf ein Mol.-Gew. Aethylendiamin bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge erhaltene Aethylendibenzolsulfamid wurde in der berechneten Menge 16-procentiger Natronlauge gelöst und dazu allmählich die berechnete Menge Trimethylenbromid, in Alkohol gelöst, unter Umschütteln hinzugefügt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand zur Entfernung des etwa unverändert gebliebenen Aethylendibenzolsulfamids mit verdünnter Natronlauge erwärmt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Trimethylenäthylendibenzolsulfamid seideglänzende Blättchen vom Schmp. 148—149°. Kann auch aus Eisessig und Benzol umkrystallisirt werden.

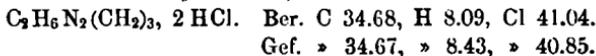


Es hat die Formel:



#### Salzsaures Trimethylenäthylendiamin.

Zur Verseifung, behufs Abspaltung der beiden Benzolsulfogruppen, wurde das Trimethylenäthylendibenzolsulfamid etwa 8 Stunden mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 150—160° erhitzt. Das Verseifungsproduct, eine gelbliche Flüssigkeit, wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt; die übergehende Base war in Wasser gelöst. Nach dem Eindampfen des Destillats und Neutralisiren mit Salzsäure blieb das salzsaure Salz als hygroskopische Masse zurück; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es dünne weisse Nadeln.



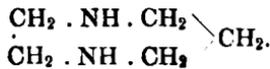
#### Trimethylenäthylendiamin.

Das salzsaure Salz wurde in wenig Wasser gelöst, durch festes Kali zersetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt, und die Chloroformlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms bildet die Base eine rothbraune Flüssigkeit; sie siedet unzeretzt bei 168—170° und erstarrt zu glänzenden, blättrigen, weissen Krystallen. Das Trimethylenäthylendiamin raucht an der Luft, zieht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 265, 178; 272, 229; 287, 220.

Wasser an, ist zerfliesslich und bräunt sich nach einiger Zeit. Mit Salzsäure bildet es Nebel, hat ammoniakalischen Geruch, ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung zeigt alkalische Reaction. Der Dampf brennt mit bläulicher Flamme. Die Base ist löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether.

$C_5H_{12}N_2$ . Ber. C 60.00, H 12.00, N 28.00.  
Gef. » 59.70, » 12.36, » 27.72.



#### Bromwasserstoffsäures Trimethylenäthylendiamin.

Beim Eindampfen der Base mit Bromwasserstoffsäure hinterblieb eine schwach rosa gefärbte Masse; zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Salz glänzende Blättchen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, auch etwas hygroskopisch. Es schwärzt sich von  $220^\circ$  an und verkohlt bei noch höherem Erhitzen, ohne zu schmelzen.

$C_2H_6N_2(CH_2)_3, 2 HBr$ . Ber. C 22.90, H 5.34, Br 61.06.  
Gef. » 22.64, » 5.48, » 61.00.

#### Das Platindoppelsalz

fällt sofort in schönen, orangefelben Blättchen aus, wenn man eine starke Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung versetzt; es wurde aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt. Es schwärzt sich von  $270^\circ$  ab und schmilzt unter Aufschäumen bei  $292^\circ$ .

Das Doppelsalz setzt sich aus je einem Molekül salzsauren Trimethylenäthylendiamins und Platinchlorids zusammen.

$C_2H_6N_2(CH_2)_3, 2 HCl, PtCl_4$ . Ber. C 11.78, H 2.76, Pt 38.11.  
Gef. » 11.89, » 3.08, » 38.33.

#### Das Golddoppelsalz

erhält man als hellgelben Niederschlag, wenn man eine Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung versetzt. Beim Versuche, das Doppelsalz aus heissem Wasser umzukrystallisiren, reducirt es sich beim Erwärmen. Die Analyse, welche mit dem gut ausgewaschenen, nicht umkrystallisirten, bei  $110^\circ$  getrockneten Salze ausgeführt wurde, ergab auf ein Molekül des salzsauren Salzes zwei Moleküle Goldchlorid.

$C_2H_6N_2(CH_2)_3, 2 HCl, 2 AuCl_3$ . Ber. Au 50.51. Gef. Au 50.16.

#### Das Quecksilberdoppelsalz.

Beim Zusammengiessen einer Lösung des salzsauren Salzes und einer concentrirten Quecksilberchloridlösung fällt es als weisses Pulver aus, welches in heissem Wasser unschwer löslich ist und auch daraus umkrystallisirt wurde. Es schmilzt bei  $243^\circ$  und enthält auf ein

Molekül salzsauren Trimethylenäthylendiamins vier Moleküle Quecksilberchlorid.

$C_2H_6N_2(CH_2)_3 \cdot 2 HCl, 4 HgCl_2$ . Ber. C 4.77, H 1.11, Hg 63.64.  
Gef. » 4.53, » 1.41, » 63.50.

#### Das Pikrat

wird beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit kalt gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung als hellgelbes Pulver erhalten. Es wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt und bildete dann kurze Nadeln. Es schwärzt sich von  $240^\circ$  ab und schmilzt unter Aufschäumen und Zersetzung bei  $265^\circ$ .

$C_5H_{12}N_2, 2 C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ . Ber. C 36.56, H 3.92.  
Gef. » 36.6, » 3.38.

#### Trimethylenäthylendinitrosamin.

2 g des salzsauren Salzes wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt und festes Natriumnitrit in geringem Ueberschuss hinzugefügt; es schieden sich wenige Tröpfchen eines bräunlichgelben Oeles ab. Die Reactionsflüssigkeit wurde dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt, in welchem sich die Dinitrosoverbindung leicht mit gelber Farbe löst. Nach dem Abdunsten des Chloroforms blieb die Nitrosoverbindung als schwach gefärbte Masse in vollkommen reinem Zustande zurück. Sie ist schwer löslich in Ligroin, löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Chloroform und Alkohol. Sie schmilzt glatt bei  $92^\circ$  zu einer gelben Flüssigkeit.

$C_2H_4N_2(NO)_2(CH_2)_3$ . Ber. C 37.97, H 6.32, N 35.44.  
Gef. » 38.04, » 6.18, » 35.61.

#### Die Dibenzoylverbindung.

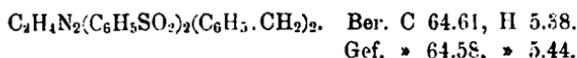
Zu ihrer Darstellung wurde das in Wasser aufgelöste salzsaure Salz mit Natronlauge und einem Ueberschuss von Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Geruchs des letzteren geschüttelt; dabei scheidet sie sich als weisse, knollige Masse ab, welche, abfiltrirt und gewaschen, aus heissem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde. Die Dibenzoylverbindung bildet lange, schmale, glasglänzende Lamellen, welche über Schwefelsäure verwittern. Beim Erhitzen giebt sie bei  $103^\circ$  das Krystallwasser ab und schmilzt bei  $108^\circ$ . Sie ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Aether.

$C_2H_4N_2(CH_2)_3(C_6H_5CO)_2$ . Ber. C 74.02, H 6.49,  $H_2O$  10.46.  
Gef. » 73.64, » 6.58, » 10.61.

#### Einwirkung von Benzylchlorid auf Aethylendiamin.

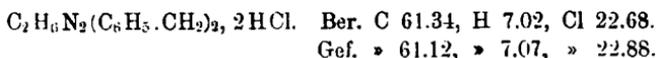
Die Darstellung des Dibenzyläthylendibenzolsulfamids erfolgte in derselben Weise, wie jene des Trimethylenäthylendibenzolsulfamids,

nur dass hier, da eine Ringschliessung nicht erfolgte, die Reaction viel rascher vor sich ging und die Ausbeute eine günstigere war. Das Aethylendibenzolsulfamid wurde in 16-procentiger Natronlauge gelöst und die berechnete Menge Benzylchlorid, in Alkohol gelöst, nach und nach hinzugefügt. Nach mehrstündigem Erhitzen am Wasserbade wurde das ausgeschiedene weisse Dibenzyläthylendibenzolsulfamid abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge erwärmt und aus Eisessig, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt. Es bildet dünne, verfilzte Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, leicht löslich in Chloroform und Benzol und schmilzt bei 220°.



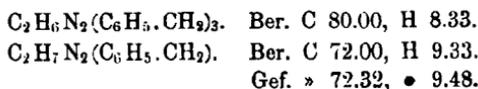
#### Salzsaures Dibenzyläthylendiamin.

Das Dibenzyläthylendibenzolsulfamid wurde mit einem Ueberschuss conc. Salzsäure mehrere Stunden auf 170—180° im geschlossenen Rohr erhitzt. Das Verseifungsproduct wurde dann zur Entfernung der nicht basischen Bestandtheile mit Chloroform ausgeschüttelt, alkalisch gemacht und abermals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms blieb eine gelbbraune Flüssigkeit zurück, welche durch Eindampfen mit Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt wurde. Dieses bildet eine gelbe, bröcklige Masse und wurde aus Alkohol umkrystallisirt; es schmilzt noch nicht bei 270°.



#### Monobenzyläthylendiamin.

Bei einer zweiten Verseifung wurde das Verseifungsproduct nach dem Alkalischemachen mit Wasserdämpfen destillirt, das Destillat mit Salzsäure eingedampft, das salzsaure Salz durch Kali zersetzt und die Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Aetzkali wurde der Aether abdestillirt und die Base im Vacuum destillirt. Bei 20 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 162° und 165° über. Die Base bildet eine farblose Flüssigkeit, welche in Wasser, Aether und Alkohol löslich ist, einen schwachen Geruch besitzt und an der Luft bald gelb wird.

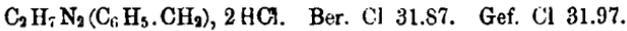


Es ist also hier unter dem Einflusse der hohen Temperatur und der überschüssigen concentrirten Salzsäure ausser den beiden Benzolsulfogruppen noch eine Benzylgruppe abgespalten worden. Auch bei

einer nochmals durchgeführten Verseifung wurde das Monobenzyl-  
äthylendiamin erhalten.

#### Salzsaures Monobenzyläthylendiamin.

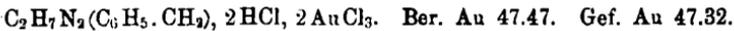
Zur weiteren Charakterisirung wurde die Base in's salzsaure Salz  
übergeführt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es grosse, dünne  
Blättchen, wodurch es sich schon von dem salzsauren Dibenzyl-  
äthylendiamin unterscheidet, welches nur als weisses Pulver erhalten  
wurde; es schmilzt bei 253°.



#### Golddoppelsalz des Monobenzyläthylendiamins.

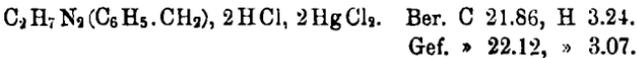
Beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes mit Gold-  
chloridlösung fällt das Doppelsalz als gelber Niederschlag aus. Es  
ist in heissem Wasser schwer löslich und wird daraus in feinen  
Nadeln erhalten.

Beim Erhitzen zersetzt es sich oberhalb 230°.



#### Das Quecksilberdoppelsalz

fällt beim Hinzugiessen von conc. Sublimatlösung zur Lösung des salz-  
sauren Salzes als weisser voluminöser Niederschlag aus. Es ist in  
Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, kann aber aus beiden  
umkrystallisirt werden und bildet dann kleine, glänzende Blättchen.  
Es schmilzt unscharf bei 263°, nachdem es sich schon vorher ge-  
schwärzt hat.



#### Pikrat des Monobenzyläthylendiamins.

Dasselbe erhält man in hellgelben, glänzenden Blättchen, wenn  
man zur Base, die in Alkohol gelöst ist, die berechnete Menge alko-  
holischer Pikrinsäurelösung hinzufügt. Es ist in heissem Wasser  
schwer löslich, viel leichter in Alkohol, wurde aus sehr ver-  
dünntem Alkohol umkrystallisirt und dabei in dünnen Nadeln erhalten.  
Es schmilzt unter Zersetzung bei 222°.

