

erhalten. Damit ist nachgewiesen, daß es als weiteres Autoxydationsprodukt des Cedrens gebildet wird.

Hr. Prof. L. Ruzicka in Utrecht hatte die Freundlichkeit, uns mitzuteilen, daß er Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Cedrons aufgenommen hätte. Wir haben uns daher entschlossen, Arbeiten in dieser Richtung nicht zu verfolgen, sondern in anderer Richtung zu arbeiten, worüber wir bei nächster Gelegenheit berichten werden.

267. Zoltán Földi: Beitrag zur Kenntnis mehrwertiger Amine und schwefel-haltiger Diamine.

(Eingegangen am 27. April 1929.)

Während die Gruppe der einfachen Alkylendiamine, $H_2N.R.NH_2$, als eine in chemischer, wie auch in physiologischer Hinsicht gründlich durchgearbeitete Körperklasse bezeichnet werden kann, sind die kettenförmigen aliphatischen Triamine, $H_2N.R.NH.R'.NH_2$, und Tetramine, $H_2N.R.NH.R'.NH.R''.NH_2$, kaum untersucht und nur durch vereinzelte Vertreter charakterisiert worden. Dasselbe gilt in noch höherem Maße für die analogen 5 und noch mehr Stickstoffatome enthaltenden Amine. In diesen Verbindungs-Typen wechseln basische Stickstoffatome regelmäßig mit Alkylenen, so daß die letzteren miteinander durch Imino-Gruppen verkettet sind. Diese kettenförmigen Polyamine verdienen eine gewisse Beachtung, da einerseits ihr Bau dem der Polypeptide ähnelt, andererseits aber gerade durch diese Multiplizierung der Bauelemente $.R.NH.$ diese höhermolekularen, mehrwertigen Amine in chemischer, wie auch in physiologischer Wirkung manches Interessante aufweisen. In der Tat zeigen besonders die höhermolekularen Polyamine, ähnlich den Alkaloiden, starke physiologische Wirkungen, welche hauptsächlich auf das Gefäßsystem und die Atmung ausgeübt werden. Dabei fehlen auch in chemischer Hinsicht die alkaloid-ähnlichen Eigenschaften nicht, so daß diese Körper als aus rein aliphatischen Elementen aufgebaute Alkaloide betrachtet werden können.

Aus der Gruppe der kettenförmigen Triamine sind bisher nur das längstbekannte Di-äthylen-triamin¹⁾, $H_2N.[CH_2]_2.NH.[CH_2]_2.NH_2$, und das kürzlich synthetisierte Spermidin²⁾, $H_2N.[CH_2]_3.NH.[CH_2]_4.NH_2$, beschrieben, während von dem Di-pentamethylen-triamin, $H_2N.[CH_2]_5.NH.[CH_2]_5.NH_2$, nur methylierte Abkömmlinge³⁾ bekannt sind. In die Gruppe der kettenförmigen Tetramine gehören als bisher einzig bekannte Repräsentanten das Tri-äthylen-tetramin⁴⁾ und das Spermin⁵⁾, $H_2N.[CH_2]_3.NH.[CH_2]_4.NH.[CH_2]_3.NH_2$.

Das Di-pentamethylen-triamin, dessen Darstellung v. Braun, trotz zeitraubender Versuche⁶⁾, auf drei verschiedenen Wegen mißglückte,

¹⁾ A. W. v. Hofmann, B. **23**, 3711 [1890].

²⁾ Dudley, Rosenheim, Starling, Biochem. Journ. **21**, 97 [1927].

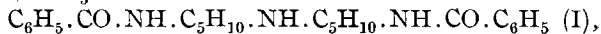
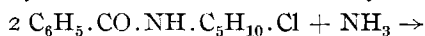
³⁾ v. Braun, B. **43**, 2877 [1910].

⁴⁾ Hofmann, loc. cit.

⁵⁾ Dudley, Rosenheim, Starling, Biochem. Journ. **20**, 1082 [1926]; Wrede, Faselow, Strack, Ztschr. physiol. Chem. **163**, 219 [1927].

⁶⁾ v. Braun, B. **43**, 2878 [1910].

konnte ohne Mühe synthetisiert werden, und zwar gerade nach der Methode, die von v. Braun ohne Erfolg angewendet wurde. Während v. Braun aus ω -Jodamyl-benzamid und alkoholischem Ammoniak das Triamin-Derivat nicht fassen konnte, gelingt dies ohne Schwierigkeiten, wenn man statt vom Jod-Derivat vom Chlor-Derivat ausgeht. ω -Chloramyl-benzamid und alkoholisches Ammoniak liefern in befriedigender Ausbeute das Chlorhydrat des $N^\omega, N^{\omega'}$ -Dibenzoyl-triamins:

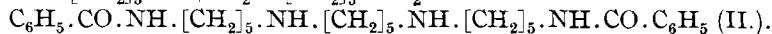
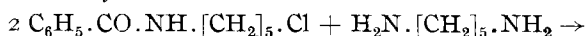


welches als ziemlich schwerlösliches Salz auskrystallisiert. Die freie Dibenzoylbase ist ein gutkrystallisierter Körper, der, wohl infolge der sterischen Hinderung, welche durch die beiden Benzoylamino-amyl-Gruppen auf die mittelständige basische Iminogruppe ausgeübt wird, mit Pikrinsäure nur ein öliges, schlecht definiertes Pikrat liefert. Durch weitere Benzoylierung der Dibenzoylbase erhält man ein ebenfalls schlecht definiertes, öliges, in Äther kaum lösliches Tribenzoylderivat.

Nachdem die Eigenschaften des aus ω -Chloramyl-benzamid so leicht erhältlichen Dibenzoyl-triamins ermittelt waren, wiederholte ich den v. Braunschen Versuch. ω -Jodamyl-benzamid und alkoholisches Ammoniak liefern ein wenig erfreuliches, in Äther und Wasser kaum lösliches Reaktionsprodukt, welchem durch viel Wasser neben Ammoniumjodid ein ziemlich schwerlösliches Jodhydrat entzogen werden kann. Dieses erwies sich als Monobenzoyl-cadaverin-Jodhydrat, entstanden nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{J} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HJ}$. Die Menge des so gewinnbaren Jodhydrats beträgt $\frac{1}{4}$ der theoretischen.

Aus dem Chlorhydrat des $N^\omega, N^{\omega'}$ -Dibenzoyl-triamins gelangt man nun durch Verseifen mit Salzsäure quantitativ zu dem Chlorhydrat des von v. Braun gesuchten Triamins. Das freie Triamin ist ein kaum basisch riechendes, im Vakuum konstant siedendes Öl, welches in Wasser leicht, in Äther aber schwer löslich ist. Es ist eine starke dreisäurige Base. Mit Pikrinsäure liefert es ein schwerlösliches, gut krystallisierendes Tri-pikrat.

Derselbe Weg, welcher bei der Darstellung des Triamins so gute Dienste leistete, konnte auch zum Aufbau des Tri-pentamethylen-tetramins mit Erfolg eingeschlagen werden. ω -Chloramyl-benzamid und Pentamethyldiamin liefern leicht das gut krystallisierende Chlorhydrat des Dibenzoyl-tetramins:



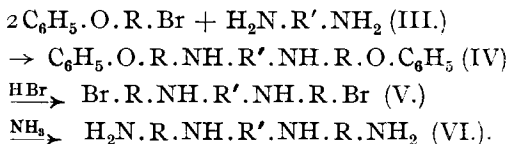
Eine analoge Reaktion wurde zuerst von v. Braun⁷⁾, ebenfalls zur Darstellung eines kettenförmigen, jedoch heterocyclischen Tetramins, des Di- $[\omega$ -amino-amyl]-piperazins, angewendet, und auch Wrede⁸⁾, der vom $[\gamma$ -Jod-propyl]-phthalimid ausging, führte derselbe Weg zu dem Spermin genannten Tetramin, dessen Konstitution gleichzeitig durch diese Synthese sichergestellt wurde.

Das nach obiger Gleichung gewonnene $N^\omega, N^{\omega'}$ -Dibenzoyl-tetramin ist eine krystallinische, zweisäurige Base. Es bildet ein wohldefiniertes Dipikrat. Seine Salze mit anorganischen Säuren sind in Wasser nur mäßig löslich. Mit Salzsäure verseift, liefert es quantitativ das Chlorhydrat des

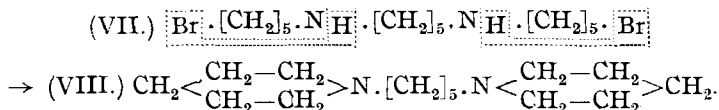
⁷⁾ B. 59, 939 [1926].

⁸⁾ Wrede, Faselow, Strack, loc. cit.

Tetramins, welches in Wasser spielend leicht löslich ist. Die freie Base selbst ist ein geruchloser, in Wasser leicht, in Äther kaum löslicher, krystal-linischer Körper, welcher mit Pikrinsäure ein schwerlöslicher Tetrapikrat bildet. Das Tetramin ist eine starke, vierwertige Base; es wurde noch auf einem zweiten Wege synthetisiert, der in analoger Ausführung zuerst von Dudley zur Synthese des Spermins gewählt wurde und in der folgenden Formelreihe zum Ausdruck kommt:

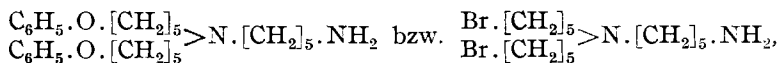


Während aber der letzte Schritt (V \rightarrow VI) obiger Reaktionsfolge bei der Dudleyschen Synthese, bei welcher $\text{R} = [\text{CH}_2]_3$ und $\text{R}' = [\text{CH}_2]_4$ ist, ohne größere Schwierigkeiten verwirklicht werden konnte, trat in meinem Falle, in welchem $\text{R} = \text{R}' = [\text{CH}_2]_5$ ist, eine Störung auf, die darin bestand, daß bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das bromhaltige Diamin VII statt der Bildung des erwarteten Tetramins ein beiderseitiger Ringschluß eintrat gemäß der Gleichung:



Das Produkt dieses Ringschlusses ist das *N, N'*-Pentamethylen-di-piperidin. Dieser unerwünschte Reaktionsverlauf war aber nicht ganz ohne Nutzen, denn dadurch eröffnete sich ein zweiter, zugänglicher Weg zum obengenannten Körper, welcher mit Hilfe der am nächsten liegenden Synthese aus Piperidin und Pentamethylenbromid — infolge ausschließlicher Bildung von Bis-piperidoniumbromid $[\text{CH}_2]_5\cdot\text{N}(\text{Br}):[\text{CH}_2]_5$ — solange nicht zugänglich war, bis es vor einiger Zeit v. Braun⁹⁾ gelang, durch Aufspalten des Bis-piperidoniumbromids mittels Piperidins zum Pentamethylen-di-piperidin zu gelangen.

Noch von einem zweiten Gesichtspunkt aus war der doppelte Ring-schluß des brom-haltigen Diamins VII von Nutzen, da der unverzweigte Bau des letzteren dadurch bewiesen wurde. Ihrer Entstehung nach könnten nämlich der Körper IV, und demzufolge auch der Körper V, die folgende verzweigte Struktur haben:

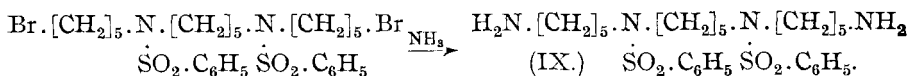


die aber nun durch diesen doppelten Ringschluß widerlegt ist. Diese Fest-stellung ist, insofern wichtig, als hiernach der lineare Aufbau des aus dem Körper VII aufgebauten Tetramins außer Zweifel steht.

Die unerwünschte Bildung des Dipiperidylkörpers, die durch das Vor-handensein der beiden basischen Iminogruppen bedingt ist, ließ sich nun dadurch vermeiden, daß die Imin-Wasserstoffe des ω -Bromamyl-diamins durch Benzolsulfonylgruppen ersetzt und dann dieses

⁹⁾ B. 59, 2330 [1926].

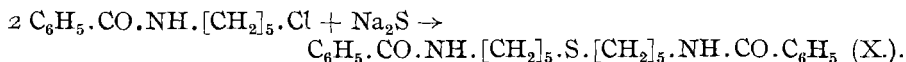
Benzolsulfonylderivat der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak ausgesetzt wurde:



Das Entfernen der Benzolsulfonylgruppen aus dem Tetramin-Derivat IX gelang mit konz. Salzsäure. Das resultierende Tetramin erwies sich in seinen Eigenschaften identisch mit dem nach Gleichung II aufgebauten. Die Pikrate beider Basen schmolzen bei derselben Temperatur, und auch der Misch-Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

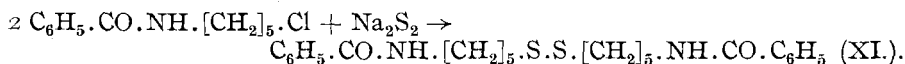
Schwefel-haltige Diamine.

Diamine der niedrigeren Thio-äther sind zuerst von Gabriel¹⁰⁾ nach seiner Phthalimid-Methode, später von Lehmann¹¹⁾ aus Halogenalkyl-phthalimiden und Alkalisulphydraten dargestellt worden, bei welcher Reaktion die Thioäther-amine aber nur als Nebenprodukt gewonnen wurden. Thioäther-amine aus Halogenalkyl-phthalimiden und Alkalisulfiden zu gewinnen, gelang den genannten Autoren nicht. Demgegenüber muß es auffällig erscheinen, daß bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf ω -Chloramyl-benzamid in alkoholischer Lösung das Dibenzoylderivat des Thioäther-amins X in vorzüglicher Ausbeute entstand, so daß hiernach auch der ω , ω' -Diamino-pentamethylen-thioäther selbst leicht zugänglich wurde:



Der Dibenzoylkörper ist zwar gegen Alkalien beständig, läßt sich aber mit konz. Salzsäure leicht verseifen. Das freie Amin selbst ist ein stark basisch riechendes Öl, welches im guten Vakuum konstant siedet. Es ist eine starke, in Äther lösliche, zweisäurige Base, die Kohlensäure anzieht.

Genau wie das Thioäther-amin, konnte auch das Disulfid-diamin XI aus ω -Chloramyl-benzamid und Natriumdisulfid dargestellt werden:



Diese Reaktion verlief ebenfalls mit guter Ausbeute. Das Verseifen des Dibenzoylkörpers mit konz. Salzsäure muß unter möglichst schonenden Bedingungen ausgeführt werden, da das Disulfid-diamin auch in saurer Lösung nicht vollkommen beständig ist. Die freie Base selbst ist ein unbeständiges Öl, welches sich schon nach kurzem Stehen unter Schwefel-Abscheidung zersetzt.

Von den im Voranstehenden behandelten Polyaminen und schwefelhaltigen Diaminen stellte ich verschiedene Derivate dar, von denen hier nur die Guanidin-Derivate beschrieben werden sollen. Die schwefelhaltigen Diamine, sowie das Pentamethylentriamin liefern mit Thiocarbamid-S-äthyläther-Bromhydrat glatt Di-guanidin-Derivate, während das Pentamethylentetramin bei gleicher Behandlung

¹⁰⁾ B. 24, 1110 [1891].

¹¹⁾ B. 27, 2174 [1894].

als Hauptprodukt nur einen Mono-guanidin-Körper bildet. Dieses Verhalten des Tetramins weist auf eine sterische Hinderung hin, deren Natur aber einstweilen schwer zu bestimmen ist. Um die sterische Beeinflussung der Bildung von Guanidin-Abkömmlingen noch an anderen Beispielen zu untersuchen, versuchte ich, das *symm.* Di-isoamyl-äthylendiamin und Di-isoamyl-trimethylendiamin mit Cyanamid und Thiocarbamid-äthyläther-Bromhydrat umzusetzen. Während das Di-isoamyl-äthylendiamin praktisch überhaupt kein Guanidin-Derivat lieferte, bildete das Di-isoamyl-trimethylendiamin — auch bei einem großen Überschuß an Guanidierungsmittel — nur ein Mono-Derivat.

Beschreibung der Versuche.

N, N'-Bis-[ϵ -phenoxy-amy]-pentamethylendiamin - Bromhydrat.

14 g Pentamethylendiamin (1 Mol.) und 67 g [ϵ -Brom-amy]-phenyl-äther (2 Mol.) wurden in 150 ccm absol. Alkohol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen schied sich das gewünschte Bromhydrat als Krystallbrei aus; nach dem Abnutschen und Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton schmolz es bei 275—276°¹²⁾. Ausbeute 22 g. Mäßig löslich in Wasser und Alkohol, viel weniger in Aceton. Es krystallisiert in weißen, glänzenden Schuppen.

4.030 mg Sbst.: 8.170 mg CO₂, 2.785 mg H₂O.

C₂₇H₃₂O₂N₂, 2HBr (588.35). Ber. C 55.09, H 7.54, Gef. C 55.31, H 7.73.

Das Pikrat ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Hellgelbes, feinkörniges Pulver. Schmp. 162—163°.

N, N'-Bis-[ϵ -brom-amy]-pentamethylendiamin-Bromhydrat.

22 g Bis-[ϵ -phenoxy-amy]-pentamethylendiamin wurden mit 110 ccm wäßrigem Bromwasserstoff (spezif. Gew. 1.72) im Einschlußrohr mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem das abgespaltene Phenol ausgeäthert war, wurde die bromwasserstoff-haltige Lösung zur Trockne verdampft und der weiße, krystallinische Rückstand aus Alkohol umgelöst. Das Bromhydrat des brom-haltigen Amins fiel hierbei in glänzenden Schuppen aus, die unter Aufblähen um 260—263° schmolzen.

20.490 mg Sbst.: 27.465 mg AgBr.

C₁₅H₃₂N₂Br₂, 2HBr (562.05). Ber. Br 56.88, Gef. Br 57.04.

Das Pikrat ist mäßig löslich in Alkohol und bildet glänzende, hell orangefarbene Schuppen. Schmp. 162—163°.

N, N'-Pentamethylen-di-piperidin.

Man erhitzt 2 g Bis-[ϵ -brom-amy]-pentamethylendiamin-Bromhydrat mit 40 ccm kaltgesättigtem alkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr im Wasserbade, dann treibt man den Alkohol ab, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt mit Aceton. Das Di-piperidin-Derivat krystallisiert in glänzenden Nadelchen vom Schmp. 237°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

22.105 mg Sbst.: 20.560 mg AgBr.

C₁₅H₃₀N₂, 2HBr (400.20). Ber. Br 39.94, Gef. Br 39.58.

Das Pikrat ist schwer löslich in Alkohol, aus dem es in feinen, glänzenden Spießen krystallisiert. Schmp. 193—195°.

¹²⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

N, N'-Bis-[ϵ -amino-amy]-pentamethyldiamin.

8.2 g Bis-[ϵ -brom-amy]-pentamethyldiamin-Bromhydrat wurden in 10 ccm Wasser gelöst, 5.2 g Benzol-sulfochlorid in 100 ccm Äther zugegeben und mit 30 ccm 2-n. Natronlauge portionsweise versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln trennt man die Äther-Schicht ab, welche nach dem Verjagen des Äthers das Sulfonylderivat des Bromamyl-pentamethyldiamins als Öl zurückläßt. Letzteres wird zur weiteren Aufarbeitung mit alkoholischem Ammoniak im Rohr erhitzt, dann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung mit Äther gut ausgeschüttelt. Dann wird die wäßrige Lösung zur Trockne eingedampft und das rohe Di-benzolsulfonyl-tetramin mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr erhitzt. Sodann wird das ausgeschiedene Öl ausgeäthert und die wäßrige Lösung zum Verjagen des Bromwasserstoffs eingetrocknet. Da der rückständige Sirup nicht krystallisierte, wurde das Tetramin über das Pikrat gereinigt.

Pikrinsäure fällt aus der wäßrigen Lösung des rohen Bromhydrats 12 g eines körnigen Pikrats, welches, aus 500 Thn. Wasser umkrystallisiert, bei 195—196° schmilzt.

4.595 mg Sbst.: 6.675 mg CO₂, 1.725 mg H₂O. — 3.355 mg Sbst.: 0.558 ccm N (17°, 719 mm).

C₃₈H₄₈O₂₆N₁₆ (1188.78). Ber. C 39.38, H 4.07, N 18.86. Gef. C 39.63, H 4.20, N 18.52.

Aus dem Pikrat wurde mit alkoholischem Bromwasserstoff und Äther das Bromhydrat dargestellt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol, aber wenig in Aceton.

N, N'-Bis-[ϵ -benzoylamino-amy]-pentamethyldiamin-Chlorhydrat.

72 g [ϵ -Chlor-amy]-benzamid und 15 g Pentamethyldiamin werden in 100 ccm absol. Alkohol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen erfolgt eine prächtige Krystallisation des Dibenzoyl-tetramin-Chlorhydrats. Ausbeute etwa 30 g. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt das Produkt bei 252—254°. Mäßig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

0.2002 g Sbst.: 0.1018 g AgCl.

C₂₉H₄₄O₂N₄, 2HCl (553.47). Ber. Cl 12.81. Gef. Cl 12.58.

Das Pikrat des Dibenzoyl-tetramins fällt aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats auf Zugabe von Ammoniumpikrat-Lösung ölig aus und zeigt wenig Neigung zur Krystallisation. Nach längerem Stehen erstarrt es jedoch und schmilzt dann nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf gegen 110°. Citronengelbe, mikroskopische Nadelchen.

N, N'-Bis-[ϵ -amino-amy]-pentamethyldiamin-Chlorhydrat.

20 g Dibenzoylderivat wurden im Einschmelzrohr mit 60 ccm rauchender Salzsäure auf 140° erhitzt; sodann wird die abgespaltene Benzoesäure ausgeäthert und die wäßrige Lösung eingetrocknet. Das Chlorhydrat bleibt in der berechneten Menge als weißer, krystallinischer Körper zurück. Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert es in feinen Nadelchen, die bei 300° noch nicht schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

0.1664 g Sbst.: 0.2266 g AgCl.

C₁₅H₃₆N₄, 4HCl (418.28). Ber. Cl 33.91. Gef. Cl 33.69.

Mono-guanidin-Derivat des *N, N'*-Bis-[ϵ -amino-amy]-penta-methyldiamins.

Aus der Lösung des Tetramin-Chlorhydrats macht man das Amin durch konz. Natronlauge frei und nimmt die krystallinisch ausgefällte Base in Butylalkohol auf. Zu dieser Lösung gibt man Thiocarbamid-*S*-äthyläther-Bromhydrat im Überschuß und erhitzt auf dem Wasserbade, bis zum Aufhören der Mercaptan-Bildung. Nach Entfernung des Butylalkohols löst man den sirupösen Rückstand in Wasser und fällt den Guanidin-Körper durch Pikrinsäure.

Das Pikrat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus aceton-haltigem Alkohol bei 170°. Es löst sich sehr schwer in Wasser, besser in Alkohol, sehr leicht in Aceton und bildet ein orangegelbes, voluminöses Pulver.

3.205 mg, 3.100 mg Subst.: 0.594 ccm (19°, 721 mm), 0.578 ccm (18°, 721 mm) N.
 $C_{40}H_{60}O_{28}N_{18}$ (1230.80). Ber. N 20.49. Gef. N 20.55, 20.75.

Das Chlorhydrat des Guanidin-Körpers, aus dem Pikrat in üblicher Weise dargestellt, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden, während das Nitrat leicht in feinen Nadelchen erhalten werden konnte. Zu seiner Darstellung wurden 6.2 g Pikrat mit 8 ccm von nitrosen Dämpfen freier konz. Salpetersäure übergossen, gut durchgearbeitet, 50 ccm trocknes Aceton zugegeben und nach erfolgter Lösung mit 600 ccm Aceton versetzt. Die Krystallisation des Nitrats wird durch Abkühlen vervollständigt. Ausbeute theoretisch. Nach Umkrystallisieren aus wenig wasser-haltigem Aceton schmilzt es bei 150°.

2.980 mg Subst.: 0.668 ccm N (19°, 721 mm).
 $C_{16}H_{38}N_6 \cdot 4HNO_3$ (566.52). Ber. N 24.75. Gef. N 24.86.

Bis-[ϵ -benzoylamino-amy]-amin.

150 g [ϵ -Chlor-amy]-benzamid und 300 ccm unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigter Alkohol wurden in Einschmelzrohr einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedene Krystallmasse wurde abgenutzt und aus Alkohol, sodann aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält das Chlorhydrat so in farblosen, körnigen Krystallen, die bei 200° schmelzen.

0.2116 g Subst.: 0.0702 g AgCl.
 $C_{24}H_{33}O_2N_3 \cdot HCl$ (430.87). Ber. Cl 8.23. Gef. Cl 8.21.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fällt konz. Natronlauge die freie Base krystallinisch aus, welche, aus Chloroform mit Äther umgefällt, unscharf bei 68–72° schmilzt. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in heißem Chloroform, kaum löslich in Äther. Nach längerem Aufbewahren im Exsiccator über Ätznatron schmilzt die Base bei 93–96°.

Zur weiteren Charakterisierung wurden das Pikrat und das Tribenzoylderivat dargestellt. Leider sind beide Produkte ölig. Das Pikrat löst sich leicht in Aceton, das Tribenzoylderivat ist kaum löslich in Äther.

Bis-[ϵ -amino-amy]-amin.

Man spaltet aus dem Dibenzoylprodukt die Benzoylreste durch Erhitzen mit der 3-fachen Menge rauchender Salzsäure auf 140° ab. Nach dem Ausäthern der Benzoesäure hinterbleibt beim Eintrocknen der wäßrigen Lösung das Chlorhydrat als weiße Krystallmasse in theoretischer Menge. Nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol schmilzt es gegen 285° unt.

Zers. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aceton.

0.1122 g Sbst.: 0.1621 g AgCl.

$C_{10}H_{25}N_3$, 3HCl (296.68). Ber. Cl 35.86. Gef. Cl 35.74.

Aus der konz. Lösung des Chlorhydrats fällt konz. Natronlauge die Base als farbloses Öl. Dieses wird nach Verdünnen mit Butylalkohol abgetrennt und nach Verjagen des Lösungsmittels unter 0.1 mm Druck destilliert; hierbei siedet die Base scharf bei 129°. Farbloses, kaum basisch riechendes Öl, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0.1452 g Sbst.: 22.6 ccm n_{10}° -Salzsäure.

$C_{10}H_{25}N_3$ (187.28). Äquiv.-Gew. ber. 62.42, gef. 64.25.

Das Pikrat des Triamins fällt aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Ammoniumpikrat-Lösung in hellgelben, sehr feinen Nadelchen. Schmp. 200°. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol gewinnt man das Pikrat in prächtigen, lichtbrechenden, orangegelben, flachen Nadeln, die Krystall-Lösungsmittel enthalten. Sie schmelzen gegen 163° unter Entweichen der Krystallflüssigkeit, erstarren bald und schmelzen dann wieder gegen 196°.

Di-guanidin-Derivat des Pentamethylen-triamins.

4.3 g Triamin und 13 g Thioharnstoff-*S*-äthyläther-Bromhydrat wurden in 25 ccm Alkohol stehen gelassen. Nach Aufhören der Mercaptan-Bildung wurde eingedampft, in Wasser gelöst und mit Ammoniumpikrat gefällt. Das Pikrat krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in orangegelben Körnchen. Die Ausbeute ist fast die theoretische. Das Salz ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, mäßig löslich in wäßrigem Alkohol und schmilzt unscharf um 156–158°.

4.745 mg, 4.520 mg Sbst.: 0.9433 ccm (19°, 726 mm), 0.9016 ccm (18°, 726 mm) N.

$C_{17}H_{39}N_7$, 3 $C_6H_5O_7N_3$ (1028.76). Ber. N 21.79. Gef. N 22.20, 22.35.

Das Pikrat wurde dann in das gut krystallisierende Nitrat umgewandelt. Zu diesem Zweck übergießt man 10 g Pikrat mit 10 ccm konz. Salpetersäure und setzt nach gutem Durcharbeiten 60 ccm Aceton zu. Aus der so entstandenen klaren Lösung fällt man das Nitrat durch weitere Zugabe einer reichlichen Menge Aceton. Man erhält so 4.1 g Nitrat, das bei 162° schmilzt. Sehr leicht löslich in Wasser.

Monobenzoyl-cadaverin-Jodhydrat.

60 g [ϵ -Jod-amyl]-benzamid wurden mit 100 ccm gesättigtem alkoholischen Ammoniak im Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verjagen des überschüssigen alkoholischen Ammoniaks löst man den öligen Rückstand in Isobutylalkohol und zieht dann mit viel Wasser die Jodhydrate aus. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum bleibt eine schnee-weiße Salzmasse zurück, aus welcher das Ammoniumjodid mit wenig Wasser ausgelaugt wird. Nach Umkrystallisieren aus etwas Wasser enthaltendem Aceton erhält man das Jodhydrat des Benzoyl-cadaverins in feinen Körnchen. Es schmilzt um 175°. Ausbeute 15 g. Mäßig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, kaum in Aceton.

0.1436 g Sbst.: 0.1002 g AgJ.

$C_{12}H_{18}ON_2$, HJ (334.15). Ber. J 37.98. Gef. J 37.72.

Mono-guanidin-Derivat des *N,N'*-Di-isoamyl-trimethylen-diamins.

2.15 g Di-isoamyl-trimethylen-diamin (1 Mol.) und 3.7 g Thio-carbamid-*S*-äthyläther-Bromhydrat (2 Mol.) wurden in alkoholischer

Lösung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Mercaptan-Bildung erhitzt. Das abgeschiedene Mono-guanidin-Bromhydrat wurde abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g. Glänzende Plättchen. Schmilzt noch nicht bei 300°.

0.1774 g Sbst.: 0.1628 g AgBr. — 0.2645 g Sbst.: 30.8 ccm N (22°, 731 mm).

$C_{11}H_{32}N_4 \cdot 2HBr$ (418.22). Ber. Br 38.22, N 13.40. Gef. Br 39.05, N 12.96.

Aus der Mutterlauge des Bromhydrats wurden nach dem Einengen, Ausfällen der freien, öligen Base und Umwandeln in das gut krystallisierende Sulfat noch 0.6 g Mono-guanidin-Derivat als schwefelsaures Salz erhalten. Ein Di-guanidin-Derivat konnte nicht gefaßt werden.

Das schwefelsaure Salz bildet feine Nadeln. Schmp. unscharf um 255°.

0.1992 g Sbst.: 0.1314 g $BaSO_4$. — 0.2226 g Sbst.: 31.2 ccm N (24°, 729 mm).

$C_{14}H_{32}N_4 \cdot H_2SO_4$ (354.45). Ber. S 9.05, N 15.81. Gef. S 9.06, N 15.45.

Bis-[ϵ -benzoylamino-amy]-sulfid.

Man erhitzt 45 g (2 Mol.) [ϵ -Chlor-amy]-benzamid und 29 g (1 Mol.) krystallwasser-haltiges Natriumsulfid in 110 ccm Alkohol einige Stunden. Sodann wird auf Eis gegossen, abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Das Sulfid bildet farblose, schuppenförmige Krystalle vom Schmp. 96°. Beständig gegen heiße konz. Natronlauge.

0.2462 g Sbst.: 0.1352 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{32}O_2N_2S$ (412.46). Ber. S 7.77. Gef. S 7.54.

Bis-[ϵ -benzoylamino-amy]-disulfid.

Aus 1.7 g Schwefelblume und 12 g krystallwasser-haltigem Schwefelnatrium bereitet man durch gelindes Erwärmen das Natriumdisulfid, zu dem man alsdann 22.5 g [ϵ -Chlor-amy]-benzamid in 100 ccm heißer alkoholischer Lösung zugibt. Bei exothermem Verlauf der Umsetzung fällt Chlornatrium aus. Dann wird noch kurze Zeit erhitzt, hiernach auf Eis gegossen, abgenutscht und aus Alkohol, unter Anwendung von Tierkohle, umkrystallisiert. Das Disulfid erhält man so in farblosen, feinen Schuppen. Die Ausbeute ist gleich der Hälfte der theoretischen. Schmp. 132–133°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig, viel weniger in Aceton, unlöslich in Äther und Benzol.

0.1414 g Sbst.: 0.1475 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{32}O_2N_2S_2$ (444.52). Ber. S 14.42. Gef. S 14.33.

Bis-[ϵ -amino-amy]-sulfid.

Zum Abspalten der Benzoylgruppen wird das Dibenzoylderivat mit der 3-fachen Menge konz. Salzsäure im Bombenrohr einige Stunden auf 140° erhitzt. Die in theoretischer Menge erhaltene Benzoesäure wird ausgeäthert und die Salzsäure-Lösung eingetrocknet. Das rohe Chlorhydrat löst man in wenig absol. Alkohol und versetzt mit trockenem Äther. Das hierbei in feinen Schuppen auskrystallisierende Salz schmilzt unt. Zers. um 240–245°.

0.1816 g Sbst.: 0.1865 g AgCl.

$C_{10}H_{24}N_2S \cdot 2HCl$ (277.26). Ber. Cl 25.58. Gef. Cl 25.41.

Die freie Base fällt aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats auf Zugabe von Ätznatron als ein Öl aus, das sich schwer in Äther, leicht in Butylalkohol löst. Das Öl wird daher in Butylalkohol aufgenommen und nach Verjagen des Butylalkohols destilliert. Es siedet unter 1 mm Druck scharf bei 141–143°. Farbloses Öl, das stark Kohlensäure anzieht unter Bildung von in Äther unlöslichem Carbonat.

0.2140 g Sbst.: 21.2 ccm n_{D20} -Salzsäure.

$C_{10}H_{24}N_2S$ (204.32). Äquiv.-Gew. ber. 102.16, gef. 101.9.

Das Pikrat des Thioäther-amins bildet, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, glänzende, citronengelbe Schüppchen. Schmp. 179°.

Das Di-guanidin-Derivat bildet sich leicht und in guter Ausbeute mit der berechneten Menge Thiocarbamid-*S*-äthyläther-Bromhydrat auf dem üblichen Wege. Aus alkohol-haltigem Aceton umkrystallisiert, schmilzt das Bromhydrat bei 123–125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Eindunsten der wäßrigen Lösung bilden sich lange, farblose, glänzende Nadeln. Aus der wäßrigen Lösung fällt die freie Base auf Zugabe von Natronlauge krystallinisch aus.

0.1488 g Sbst.: 0.1227 g AgBr.

$C_{12}H_{28}N_6S$, 2HBr (450.26). Ber. Br 35.50. Gef. Br 35.09.

Das Pikrat des Guanidin-Derivats krystallisiert aus absol. Alkohol in citronengelben, feinen, kurzen Nadelchen. Schmp. 148–150°.

Bis-[ϵ -amino-amy]-disulfid.

Man erhitzt das Dibenzoylderivat mit der 3-fachen Menge rauchender Salzsäure einige Stunden auf 130–140° und dampft nach dem Ausäthern der Benzoesäure zur Trockne ein. Das in theoretischer Menge erhaltene Chlorhydrat riecht in rohem Zustand schwach nach Mercaptan. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, gewinnt man es in farblosen Nadelchen.

0.1026 g Sbst.: 0.1520 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{24}N_2S_2$, 2HCl (309.32). Ber. S 20.73. Gef. S 20.35.

Die freie Base läßt sich aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats durch Alkalien als Öl ausfällen, welches unter 1 mm Druck bei 135–140° unt. Zers. siedet. Die Base ist sehr zersetzlich, schon innerhalb 24 Stdn. scheidet sie Schwefel aus.

Di-guanidin-Derivat des Disulfid-diamins: 2.36 g Base und 3.7 g Thioharnstoff-*S*-äthyläther-Bromhydrat wurden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Wegdampfen des Alkohols wird mit Ammoniumpikrat gefällt. Das klebrige Pikrat zerfällt nach einigem Stehen zu feinen Körnchen. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmilzt es unscharf um 162–165°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Wie die Analyse zeigt, war das Pikrat trotz mehrfachem Umkrystallisieren noch unrein.

4.325 mg, 4.385 mg Sbst.: 0.7914 ccm (19°, 725 mm), 0.8036 ccm (19°, 725 mm) N. — 19.520 mg, 19.600 mg Sbst.: 9.800 mg, 10.080 mg $BaSO_4$.

$C_{12}H_{28}N_6S_2$, 2 $C_6H_5O_2N_3$ (778.61). Ber. N 19.02, S 8.71. Gef. N 20.41, 20.44, S 6.90, 7.06.