

281. Erich Strack und Herbert Schwaneberg: Zur Darstellung der Diamino-butane, I. Mitteil.: *d,l*-1.2-Diamino-butan; 1.2-Diamino-2-methyl-propan (*d,l*-1.2-Diamino-propan).

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. August 1933.)

Wie wir früher gezeigt haben¹⁾, lassen sich α -Amino-nitrile in salzsaurer Lösung mit Palladium als Katalysator auf einfache Weise zu 1.2-Diaminen hydrieren. Die Höchstausbeute von 50 %, die wir dabei erhielten, genügte uns besonders im Hinblick auf kostbares Ausgangsmaterial noch nicht, und wir haben deshalb weiter nach Bedingungen gesucht, die Diamin in noch höherer Ausbeute entstehen lassen.

Neben der Art des Lösungsmittels, dessen Wasser-Gehalt, durch den die Hydrierung beschleunigt wird, und der Katalysator-Menge, hängt die Ausbeute in erster Linie von der Konzentration der Amino-nitrile ab. Verdünnt man sehr stark, so kommt man der theoretischen Erwartung recht nahe, auch bei dem sonst sehr schwer zu hydrierenden Alaninnitril. Das liegt wahrscheinlich daran, daß sich die Amino-nitrile unter diesen Bedingungen weniger leicht zersetzen. Eine Vergiftung des Katalysators durch abgespaltene Blausäure haben wir hierbei nicht beobachten können. Die folgende Tabelle zeigt die Abhängigkeit von dem Verdünnungsgrad deutlich. Die erste Zeile gibt hierin die Konzentrationen der verwendeten Amino-nitril-Chlorhydrate in 96-proz. Äthanol an, die folgenden Reihen den dabei in Diamin umgewandelten Anteil in %.

Amino-nitril %	2	1	0.5	0.33	0.125	0.065	0.035
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CN}$	35	55	62	72	75	81	85
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CN}$	30	35	47	55	60	70	74
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CN}$	—	30	—	—	53	74	88

Die gleiche Erscheinung wie bei der katalytischen Darstellung läßt sich auch verfolgen, wenn man mit Natrium in absol. Alkohol reduziert. So ergab Alaninnitril in 0.2-proz. Lösung 29 % an Diamin, während wir früher bei stärkerer Konzentration selten über 5 % kamen; ebenso erhielten wir vom Amino-isobuttersäurenitril in 10-proz. Lösung 27 %, in 0.25-proz. Lösung 44 % und in 0.125-proz. Lösung 60 % an Diamin.

Vom 1.2-Diamino-butan haben wir eine Reihe von Salzen dargestellt, die uns für unsere späteren biologischen Untersuchungen wichtig erschienen. Einige von diesen sind zwar schon beschrieben, dabei aber teilweise unrichtig und sehr unvollständig gekennzeichnet worden²⁾. Zum Teil beruhen diese nicht stimmenden älteren Angaben darauf, daß sich Salze von wechselnder Zusammensetzung bilden. So kann man 3 Goldsalze mit verschiedenem Chlorgehalt und 2 Quecksilberchlorid-Doppelsalze von dieser Base darstellen.

Vom 1.2-Diamino-2-methyl-propan, das wir schon früher dargestellt haben, beschreiben wir noch einige neue Salze.

Beschreibung der Versuche.

Der nach Willstätter³⁾ bereitete Palladium-Katalysator entfaltete seine volle Wirksamkeit erst, nachdem er 2—3-mal reduziert und regeneriert worden war. Letzteres erreichten wir dadurch, daß wir ihn nach der Hydrierung ziemlich wasser-

¹⁾ B. 65, 710 [1932]. ²⁾ Demjanow, B. 40, 245 [1907]. ³⁾ B. 54, 123 [1921].

feucht an der Luft stehen ließen. Er erwärmte sich dabei schwach und wurde, nachdem er etwa 1 Stde. gestanden hatte, im Exsiccator getrocknet.

Das α -Amino-isobuttersäurenitril wurde nach Dubski⁴⁾ und das α -Aminobuttersäurenitril nach der Vorschrift von Zelinsky⁵⁾ bereitet. Setzt man danach 1 Mol. Propionaldehyd mit 400 ccm Äther und 100 ccm Wasser an, so erreicht man bis 40% Ausbeute.

Versuchs-Anordnung für die Hydrierungen: Das Amino-nitril-Chlorhydrat wird in 100 ccm bzw. bei den geringen Konzentrationen in 200 ccm 96-proz. Äthanol gelöst. Dazu wird, auf das Nitril bezogen, die doppelte Gewichtsmenge an Palladium und die der entstehenden Base entsprechende Menge alkohol. Salzsäure gegeben, und bei etwa 30 mm Hg Überdruck unter kräftigem Schütteln 1 Stde. hydriert. Filtriert, im Vakuum eingedampft, in Wasser aufgenommen, mit Natriumacetat abgestumpft und mit Natriumpikrat-Lösung gefällt. Das sofort analysenreine Pikrat getrocknet und gewogen.

Um mit Natrium zu reduzieren, wird die 3-fach berechnete Menge in die absolut-alkohol. Lösung des Amino-nitril-Chlorhydrats unter Rückflußkühlung eingetragen. Dann wird mit alkohol. Salzsäure neutralisiert, das Kochsalz abfiltriert, im Vakuum eingedampft, in Wasser gelöst und mit Natriumpikrat gefällt.

Zur Darstellung des Chlorhydrats wird das Diamin-Pikrat mit 25-proz. Salzsäure zersetzt, abgesaugt, die Pikrinsäure durch Äther entfernt, im Vakuum eingedampft und aus 96-proz. Äthanol umkrystallisiert. Aus diesem Chlorhydrat wurden die nachfolgend beschriebenen Salze dargestellt. Die Schmelzpunkte sind korrigiert und bei den Pt- und Au-Salzen, sowie den Pikraten und Pikrolonaten so erhalten worden, daß etwa 30° unterhalb des Schmelzpunktes in das heiße Bad eingetaucht und in je 10 Sek. um 1° erwärmt wurde. Hierdurch kann man die Schmelzpunkte gut reproduzieren. Bei den übrigen Salzen wurde in 30 Sek. um 1° erwärmt.

Salze und Derivate des *d,l*-1.2-Diamino-butans.

Chlorhydrat²⁾: Erscheint aus Methanol in langen, flachen, prismen-ähnlichen Nadeln. In Wasser sehr leicht, in kaltem absol. Äthanol sehr schwer löslich. Schmilzt bei 189–190°.

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ (161.05). Ber. C 29.81, H 8.76, N 17.40.

Gef. „ 29.64, „ 8.68, „ 17.34.

Sulfat: Ist aus dem Chlorhydrat mit Silbersulfat schwierig zu erhalten, gut dagegen, wenn man das Chlorhydrat in der berechneten Menge verd. Schwefelsäure löst und einen großen Überschuß Äthanol zugibt. Krystallisiert in weißen Blättchen, die bis 300° nicht geschmolzen sind. In Wasser sehr leicht, in Äthanol nicht löslich.

$C_4H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ (186.2). Ber. C 25.79, H 7.58, N 15.05.

Gef. „ 25.76, „ 7.45, „ 15.02.

Chloroplatinat³⁾: Fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen in Nadeln aus, die meist zu Drusen vereinigt sind. Verfärbt sich oberhalb von 250° allmählich, ohne zu schmelzen. In Wasser leicht löslich.

$C_4H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ (498.1). Ber. C 9.64, H 2.83, N 5.63, Pt 39.19.

Gef. „ 9.67, „ 2.87, „ 5.58, „ 39.13.

Chloroaurat I²⁾: Aus konz. Salzlösung krystallisieren auf Zusatz von überschüssiger Goldchlorwasserstoffsäure langsam große Prismen aus, die sich aus wenig

⁴⁾ B. 49, 1134 [1916].

⁵⁾ B. 41, 2061 [1908].

verd. Salzsäure umkrystallisieren lassen. Lufttrocken enthalten sie 1 Mol. Krystallwasser. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich, beginnen bei 190° zu sintern und schmelzen bei 199—200° zu einer klaren, roten Schmelze.

$C_4H_{12}N_2(HAuCl_4)_2 + H_2O$ (786.2). Ber. C 6.11, H 2.05, N 3.56, Au 50.17, H_2O 2.29.
Gef. „ 6.27, „ 2.17, „ 3.60, „ 49.80, „ 2.45.

Chloroaurat II: Krystallisiert man das normale Goldsalz mehrmals aus warmem Wasser um, oder fällt man das Chlorhydrat mit neutralisierter Goldchlorid-Lösung, so entstehen kleine, gelbe Prismen, die um 2 Mol. salzsäure-ärmer sind als das Goldsalz I. In Wasser sind sie schwerer löslich. Bei 212° beginnen sie zu sintern und schäumen bei 217° auf.

$C_4H_{12}N_2(AuCl_3)_2$ (695.3). Ber. C 6.90, H 1.74, N 4.03, Au 56.73.
Gef. „ 7.03, „ 1.82, „ 4.05, „ 56.59.

Chloroaurat III: Kocht man die Krystalle von II mit wenig Wasser kurz auf, so wird zuweilen ein erstarrendes Öl erhalten, meist aber ein gelbes Pulver, das sich leicht bei weiterem Kochen unter Gold-Abscheidung zersetzt. In Wasser sehr schwer löslich. Zersetzt sich bei 195—200°.

$C_4H_{12}N_2, HAu_2Cl_5$ (660.8). Ber. C 7.27, H 1.98, N 4.24, Au 59.70.
Gef. „ 7.31, „ 1.71, „ 4.18, „ 59.47.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Versetzt man die freie Base mit $HgCl_2$, so entstehen wechselnd zusammengesetzte Stoffe. Gibt man zu der alkohol. Lösung ihres Chlorhydrats $HgCl_2$ und fügt Natriumacetat hinzu, so krystallisieren schöne, glänzende Blättchen aus. Sie enthalten 1 $HgCl_2$ auf 1 Diamin (Salz I). Bei weiterer Zugabe von $HgCl_2$ fallen Nadeln aus, die 3 $HgCl_2$ auf 1 Diamin enthalten (Salz II). I ist in heißem Wasser leicht, in heißem Äthanol weniger, in kaltem Äthanol sehr schwer löslich. Schmilzt bei 190°.

$C_4H_{12}N_2, HgCl_2$ (359.6). Ber. C 13.32, H 3.33, N 7.77.
Gef. „ 13.36, „ 3.37, „ 7.79.

II ist in heißem Wasser gut löslich, in Äthanol schwer. Schmp. 147°.

$C_4H_{12}N_2, 3HgCl_2$ (902.7). Ber. C 5.32, H 1.34, N 3.10.
Gef. „ 5.43, „ 1.42, „ 3.12.

Pikrat²⁾: Krystallisiert aus heißem Wasser in hellgelben, kleinen Nadeln. Sie beginnen bei 250° zu sintern und zersetzen sich bei 256° unter Aufschäumen. Die Löslichkeit ist in Wasser und in Alkohol gering. In Wasser waren bei 19° 0.043 %, beim Sieden 1.02 % gelöst.

$C_4H_{12}N_2(C_6H_3N_3O_7)_2$ (546.2). Ber. C 35.15, H 3.32, N 20.52.
Gef. „ 35.26, „ 3.21, „ 20.74.

Pikrolonat: Erscheint aus 50-proz. Äthanol in kleinen, verfilzten Nadeln, die sich bei 267—269° unter Dunkelfärbung zersetzen. In Wasser und kaltem Äthanol sehr schwer löslich.

$C_4H_{12}N_2(C_{10}H_8N_4O_3)_2$ (616.3). Ber. C 46.73, H 4.57, N 22.73.
Gef. „ 46.84, „ 4.59, „ 22.44.

Dibenzoyl-diamin: Krystallisiert aus 80-proz. Äthanol in derben Nadeln, die bei 186° schmelzen. In Wasser sehr schwer, in Äthanol und Methanol leicht, in Pyridin sehr leicht löslich.

$C_{18}H_{20}N_2O_2$ (296.2). Ber. C 72.93, H 6.80, N 9.46, Mol.-Gew. 296.
Gef. „ 72.95, „ 6.98, „ 9.48, „ 300.

Di-*m*-nitrobenzoyl-diamin: Krystallisiert leichter und ist schwerer löslich als das Dibenzoylderivat. Kleine Nadeln aus Alkohol. Der Schmp. 198° stimmt mit den früheren Angaben überein⁶⁾.

⁶⁾ Strack u. Fanselow, Ztschr. physiol. Chem. **180**, 153 [1929].

Salze und Derivate des 1.2-Diamino-2-methyl-propans.

Korrigierte Schmelzpunkte der von uns schon früher veröffentlichten Salze unter den oben genannten Bedingungen: Chlorhydrat: Schmp. 303° . — Pikrolonat: Sintert bei 256° , zersetzt sich bei 260 — 262° . — Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Schmp. 151 — 152° . — Chloroplatinat: Schmp. 270° . — Chloroaurate: $C_4H_{12}N_2(HAuCl_4)_2 + 2.5 H_2O$. Eingeschmolzen bei 135° , getrocknet 233° . — $C_4H_{12}N_2(AuCl_3)_2$: Schmp. 228° . — Pikrat: Krystallisiert in Prismen mit $1H_2O$, sintert bei 230° , zersetzt sich bei 235° (wasser-frei bei 241°). In Wasser von 18° sind 0.17% , in siedendem Wasser 5.1% Pikrat gelöst.

Sulfat: Wird wie beim 1.2-Diamino-butan erhalten. Prismen, die bis 300° nicht geschmolzen sind. In Wasser sehr leicht, in Äthanol unlöslich.

$C_4H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ (186.2). Ber. C 25.79, H 7.58, N 15.05.

Gef. „ 25.85, „ 7.67, „ 15.01.

Dibenzoyl-diamin: Kommt aus 80-proz. Äthanol in spitzen Säulen heraus, die bei 180° sintern und 182.5° schmelzen. In Wasser schwer, in Äthanol leicht und in Pyridin sehr leicht löslich.

$C_{18}H_{20}N_2O_2$ (296.2). Ber. C 72.93, H 6.80, N 9.46, Mol.-Gew. 296.

Gef. „ 72.88, „ 6.86, „ 9.56, „ 290.

Di-*m*-nitrobenzoyl-diamin: Aus Äthanol scharfe, rhomben-ähnliche Krystalle, die bei 171° sintern und bei 174° schmelzen. Bedeutend schwerer löslich als das Benzoylderivat. Auch das früher beschriebene, bei 145° schmelzende Produkt gleicher Zusammensetzung konnte aus der Mutterlauge erhalten werden⁶⁾.

Neue Verfahren zur Darstellung der noch fehlenden 4 isomeren Diaminobutane werden wir in Kürze beschreiben.

Der Rockefeller Foundation sind wir für die Unterstützung zu Dank verpflichtet.

282. Endre Berner und Fredrik Melhus: Über den alkoholytischen Abbau der Stärke.

[Aus d. Institut für organ. Chemie, Norges Tekniske Høiskole, Trondheim.]

(Eingegangen am 19. August 1933.)

Voriges Jahr zeigten E. Berner und R. Petersen¹⁾, daß die zuerst von A. Pictet und Mitarbeitern²⁾ durch Erhitzen von Stärke mit Glycerin erhaltenen Abbauprodukte keine chemischen Individuen seien. Es wurde damals nur festgestellt, daß die sog. Hexosane aus undefinierbaren Abbauprodukten der Stärke bestanden, die stark mit Alkohol und Glycerin verunreinigt waren, ohne daß etwas Bestimmtes über die Natur des Abbaues ausgesprochen wurde. Es erschien jedoch besonders auffällig, daß das begleitende Glycerin, selbst bei den wenig abgebauten „Hexa“- und „Trihexosan“, sich nicht vollständig abtrennen ließ, ein Verhalten, das auf eine chemische Mitwirkung des Glycerins bei der Abbau-Reaktion hindeutete.

In dem verflossenen Jahre hat nun der eine von uns³⁾ nachgewiesen, daß der Abbau anderer Kohlenhydrate, wie Lichenin, Inulin und Rohr-

¹⁾ B. **65**, 687 [1932].

²⁾ Helv. chim. Acta **5**, 640 [1922], **7**, 932, 934 [1924], **10**, 276 [1927], **12**, 700 [1929].

³⁾ E. Berner, A. **500**, 52 [1932], **505**, 58 [1933]; B. **66**, 1076 [1933]; Det Kongelige Norske Videnskabers Selskab, Forhandlingar Bd. V, S. 167 [1932].