

Es scheidet sich in kurzer Zeit eine in feinen Nadelchen krystallisierende Substanz aus, die nach 1 Stde. abgesaugt wird. Ausbeute ungefähr 0.6 g. Nach 1-maligem Umkrystallisieren konstanter Schmp. bei 208—209°. Aus dem alkohol. Filtrat wird im Vakuum eine nach Diphenyl-methan riechende Flüssigkeit und etwas Benzophenon isoliert.

0.0997 g bei 208—209° schmelzend. Subst.: 0.3426 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

C₂₆H₂₂. Ber. C 93.9, H 6.1. Gef. C 93.7, H 6.32.

Reinigung von (Ia) durch Erhitzen in Pyridin. Es werden etwa 2 g in 20 ccm Pyridin 3—5 Stdn. auf 135—140° erhitzt. Zweckmäßigerweise werden der Lösung in Abständen von 1/2 Stde. Proben entnommen, die nach 2-maliger Umkrystallisation auf ihren Schmelzpunkt geprüft werden; allzulanges Erhitzen kann zu einem Zerfall des Alkohols führen.

0.1131 g so gereinigt. Alkohol: 0.3691 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — Gef. C 89.01, H 6.28.

Tetraphenyl-äthylenglykol, aus Benzophenon mit Zink in Eisessig nach Beilstein (Bd. VII, S. 1059) dargestellt.

Löslichkeiten in 96-proz. Äthylalkohol: In den siedenden Alkohol wird solange Substanz eingetragen, bis keine Lösung mehr eintritt, hierauf wird auf 20° abgekühlt. Nachdem die alkohol. Lösung 3—4 Stdn. bei 20° in Gegenwart von ausgeschiedenem Bodenkörper gestanden hatte, wurden vorsichtig 50 ccm in eine gewogene Schale abpipettiert. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Trocknen des Rückstandes bei 120° wurde der Rückstand gewogen:

$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthanol	0.0227 g bei 19°, 0.0215 g bei 16.5°.
$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthylenglykol	0.3828 g bei 19°, 0.3493 g bei 18°.
Triphenyl-acetophenon	0.0552 g bei 19°, 0.0528 g bei 17.5°.
$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl-äthan	0.0318 g bei 20°.

Die Löslichkeit des Triphenyl-acetophenons (Schmp. 182°) wurde bestimmt, da sich Tetraphenyl-äthylenglykol unter dem katalytischen Einfluß von Säuren leicht in diese Verbindung umwandelt. Die Verbindung wird erhalten durch Aufkochen von (II) mit 12-n. Salzsäure und Eisessig.

9. Erich Strack und Herbert Schwaneberg: Zur Darstellung der Diamino-butane, II. Mitteil.: *d,l*-1.3-Diamino-2-methyl-propan; *d,l*-1.3-Diamino-butan; 1.4-Diamino-butan.

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

(Eingegangen am 29. November 1933.)

Unsere Aufgabe, die Diamino-butane leicht zugänglich zu machen, um ihr Verhalten im Tierkörper prüfen zu können, erfüllten wir für die 1.2-Diamino-butane durch die katalytische Hydrierung der dazugehörenden α -Amino-nitrile in salzsaurer, alkohol. Lösung mit Palladium¹⁾. Da diese Art der Hydrierung, wie wir früher ebenfalls schon am Benzylcyanid als Beispiel zeigten²⁾, bei einfachen Nitrilen recht gut geht, haben wir sie zur Darstellung von weiteren Diamino-butanen geprüft und ausgebaut, soweit sich Nitrile als Ausgangsmaterial dazu leicht beschaffen ließen. Die Nitrile und Oxime muß man nach Skita und Keil³⁾

¹⁾ B. 66, 1330 [1933].

²⁾ B. 65, 710 [1932].

³⁾ B. 65, 424 [1932].

in absol.-alkohol. Lösung hydrieren, weil sonst durch Hydrolyse der Imino-Zwischenstufe neben primären Aminen auch andere Endprodukte entstehen. Bei der Darstellung unserer Amine aus ihren Nitrilen war das nicht immer nötig. Es ließ sich im Gegenteil die Ausbeute an Diamin bei Gegenwart von Wasser steigern, das auch gleichzeitig die Hydrierung beschleunigte. In einzelnen Fällen haben wir in 80-proz. Äthanol mit bestem Erfolg hydriert. Nur das β -Imino-buttersäurenitril wurde auch in 96-proz. Äthanol nur teilweise zum primären Diamin reduziert, da nebenher stets reichlich Ammoniak abgespalten wurde und auch andere basische Endprodukte entstanden, während in absol. Äthanol und Methanol gute Ausbeuten erhalten wurden. Die schon vorgebildete Iminogruppe scheint also besonders labil gegen hydrolytische Einflüsse zu sein.

Wie wir weiter in unserer letzten Arbeit darlegten¹⁾, ist anteilmäßig die Ausbeute an Diamin bei den α -Amino-nitrilen umso größer, je kleiner die Konzentration des α -Amino-nitrils in der Hydrierlösung ist. Bei den Mono- und Dinitrilen ließ sich das gleichfalls feststellen, jedoch nicht in so ausgesprochenem Maße wie bei den α -Amino-nitrilen. Da außerdem bei den Dinitrilen bedeutend längere Zeit hydriert werden muß, wirkt sich ein größerer Katalysator-Überschuß besonders bei den höheren Konzentrationen günstig aus, weil er die Hydrierung erheblich beschleunigt.

Das 1.4-Diamino-butan bereiteten wir aus dem Äthylendicyanid. Wir konnten das Dicyanid in 96-proz. und auch in 80-proz. Äthanol in gleich guter Ausbeute in das Putrescin überführen. 80-proz. Äthanol ist hierbei sogar vorzuziehen, denn es kürzt die Hydrier-Zeit wesentlich ab. In 8-stdg. Hydrierung wurden bei einer Dicyanid-Konzentration von 0.125 Vol.-%⁴⁾ 76 %, bei 0.5 Vol.-% 67 % und bei 1 Vol.-% 59 % in das Diamin übergeführt. Vergleicht man diese Ergebnisse mit unter anderen Bedingungen erhaltenen und berücksichtigt dabei, daß bei früheren Reduktionen häufig schwer zu entfernende Verunreinigungen, z. B. durch Ringschlüsse, entstehen, so verdient die katalytische Hydrierung den Vorzug.

Das 1.3-Diamino-2-methyl-propan erhielten wir aus dem Methylmalonsäuredinitril. Dieser Stoff ist rein nur über eine Reihe von Zwischenstufen und daher — trotz mancher Verbesserung bei der Darstellung — nicht sehr bequem zugänglich. Seine katalytische Hydrierung in Methanol verläuft dann aber so gut, fast quantitativ, daß seine umständliche Darstellung dadurch weitgehend ausgeglichen wird. Bei einer Konzentration von 0.125 Vol.-% ließen sich 92 %, bei 0.25 Vol.-% über 85 %, bei 1 Vol.-% bis 80 % in das Diamin überführen. Im Gegensatz zum Äthylendicyanid ist Äthanol als Lösungsmittel hier wenig geeignet; es verlangsamt die Hydrierung. Sehr schädlichen Einfluß auf die Ausbeute hat auch der Wasser-Gehalt. In 80-proz. Äthanol entstanden im Mittel 20 %, in 96-proz. 30 % und in absol. 50 % Diamin in 0.125-vol.-proz. Lösung.

Das 1.3-Diamino-butan stellten wir aus dem β -Imino-buttersäurenitril dar. Diese Darstellung übertrifft die von Tafel und Weinschenk⁵⁾, die durch elektrolytische Reduktion Methyl-uracil bis zu 30 % in das Diamin überführen konnten, bei weitem. Das β -Imino-buttersäurenitril läßt sich leicht durch Kondensation von Acetonitril beschaffen. Mit

⁴⁾ Vol.-% deshalb, weil die Dichte der reagierenden Stoffe wesentlich ist und die Lösungsmittel ein unterschiedliches spez. Gewicht haben. ⁵⁾ B. 33, 3381 [1900].

Natrium in absol. Äthanol ist es leicht bis zu 90 % zum Diamin reduzierbar, im Gegensatz zur Angabe Holzwards⁶⁾, der dabei nur Ammoniak und Methylamin erhalten hat. Bei der katalytischen Hydrierung erwies sich 98-proz. Methanol als das geeignetste Lösungsmittel, denn es gelang, in 0.125-vol.-proz. Lösung 93 % als Diamin darzustellen. Höherer Wassergehalt drückt die Ausbeute sehr stark. 80-proz. Methanol ergab bei sonst gleichen Bedingungen nur wenige Prozente Diamin. Ungünstiger verhielt sich Äthanol; wasser-frei ergab es nur eine Höchstausbeute von 65 %.

Vom 1.3-Diamino-butan, sowie vom 1.3-Diamino-2-methylpropan beschreiben wir ein Anzahl Salze unter den gleichen Bedingungen und Voraussetzungen, die wir früher angegeben haben¹⁾. Von den Chlorauraten erwähnen wir nur die normalen Salze. Die ebenfalls darstellbaren atypischen Formen sind bei den verschiedenen Diaminen nicht gleichartig zusammengesetzt, so daß es uns zweckmäßig erscheint, diese besonders zusammenzufassen.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des Palladium-Katalysators und die Versuchs-Anordnung für die katalytische Hydrierung ist die gleiche wie früher¹⁾. Die Schmelzpunkte sind korrigiert und bei den Pikraten und Pikrolonaten, sowie bei den Au- und Pt-Salzen so erhalten worden, daß etwa 30° unterhalb des Schmelzpunktes in das heiße Bad eingetaucht und in je 10 Sek. um 1° erhitzt wurde; bei den übrigen Derivaten dagegen in 30 Sek. um 1°. — Sämtliche Analysen wurden nach der Vorschrift von Pregl ausgeführt, das Molekulargewicht nach der Methode von Rast bestimmt.

1.4-Diamino-butan.

Die katalytische Hydrierung des Äthylendicyanids wurde in 80-, 90-, 96-proz. und absol. Äthanol bei Zimmer-Temperatur und Wasserstoff-Überdruck von etwa 30 mm Hg durchgeführt. Entsprechend den zu erwartenden basischen Gruppen wird alkohol. Salzsäure zugefügt. Die Katalysator-Menge war die 4–8-fache des Nitril-Gewichtes. Dauer der Hydrierungen etwa 8 Stdn., bei absol. Alkohol bis 20 Stdn.

Wir führen aus der Reihe der Hydrierungen ein Beispiel an: 0.25 g Äthylendicyanid in 200 ccm 80-proz. Äthanol wird mit 2 g Pd-Katalysator und 3.2 ccm 2-n. alkohol. Salzsäure 8 Stdn. kräftig geschüttelt. Dann wird vom Katalysator abfiltriert, mit Alkohol und Wasser nachgewaschen, im Vakuum bis auf wenige ccm abdestilliert, in Wasser aufgenommen, mit Natriumacetat versetzt und mit Natriumpikrat-Lösung gefällt. Erhalten 1.30 g analysen-reines Pikrat = 76.4 %.

d, l-1.3-Diamino-2-methylpropan.

Die Darstellung des Methyl-malonsäuredinitrils haben wir auf dem Wege über die Methylierung von Cyan-essigester, Cyan-acetamid und Malonsäuredinitril, sowie über das Methyl-malonsäurediamid, Brom-propionsäurenitril und Cyan-propionsäure-amid erreicht.

Am vorteilhaftesten — ohne irgendwelche schwer zu entfernende Nebenprodukte — erwies sich die folgende Bereitung, die sich bis zum α -Cyan-propionsäure-amid an die Darstellung von Bode und Perkin⁷⁾ anlehnt: 213 g α -Brom-propionsäure-

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 237 [1889].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **67**, 421 [1895].

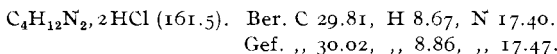
äthylester werden mit 105 g fein gepulvertem Cyankalium und 130 ccm absol. Äthanol in einer Flasche 5 Tage unter öfterem Umschütteln erhitzt. Erkalten lassen, absaugen und mit Äthanol auswaschen. Aus dem Filtrat den Ester durch Wasser-Zusatz abscheiden, waschen, abtrennen, mit CaCl_2 trocknen und destillieren. Die Fraktion von 140—230° 3-mal mit konz. wäßrigem Ammoniak ausschütteln — es geht fast nur der α -Cyan-propionsäure-äthylester in Lösung — abtrennen und die wäßrige Lösung 24 Stdn. stehen lassen. Dann im Vakuum einengen, abkühlen und Krystalle absaugen. Durch Eindunsten der Mutterlauge weitere Fraktionen. Zum Umkrystallisieren in Äthanol lösen und mit Petroläther fällen: Erhalten 33 g rein weiße Nadeln des α -Cyan-propionsäure-amids. — Aus dem nach Ausschütteln mit Ammoniak verbliebenen Ester-Rest ließen sich 64 g unveränderter α -Brom-propionsäure-äthylester wiedergewinnen. Die Ausbeute an α -Cyan-propionsäure-amid beträgt somit 41 % d. Th.

Aus dem Amid wird durch Wasser-Entziehung das Methyl-malonsäuredinitril dargestellt: 40 g α -Cyan-propionsäure-amid werden mit 65 g P_2O_5 im Destillierkolben gemischt und langsam im Ölbad erhitzt. Sind etwa 150° erreicht, evakuiert man vorsichtig mit der Wasserstrahl-Pumpe und erhitzt unter Vakuum weiter bis auf 200°. Erhitzungs-Dauer etwa 2 Stdn. Das Destillat fängt man in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage auf. Erhalten 27 g Rohprodukt und, aus Ligroin umkrystallisiert, 25.5 g rein weiße, mehrere Zentimeter lange Nadeln: 78 % d. Th.

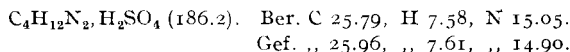
Die katalytische Reduktion des Methyl-malonsäuredinitrils wird in etwa 98—99-proz. Methanol wie oben durchgeführt. An Katalysator verwendet man die 4-fache Gewichtsmenge des Nitrils. Dauer der Hydrierung 20 Stdn. 0.25 g Dinitril in 200 ccm Methanol werden mit 1 g Palladium und 3.2 ccm 2-n. alkohol. Salzsäure versetzt. Erhalten 1.57 g analysenreines Pikrat = 92 % d. Th. — Das als Pikrat gefällte Diamin wird schließlich mit 25-proz. Salzsäure zersetzt und in das Chlorhydrat übergeführt, aus dem die weiteren Salze dargestellt wurden.

Salze und Derivate des *d,l*-1.3-Diamino-2-methyl-propan.

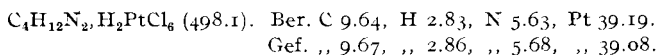
Chlorhydrat: Farblose Prismen aus 96-proz. Äthanol; Schmp. 201° (Johnson u. Joice⁸⁾: 196°; Mann⁹⁾: 195—197°). In Wasser sehr leicht, in kaltem absol. Äthanol sehr schwer löslich:



Sulfat: Aus dem Chlorhydrat mit Silbersulfat oder einfacher, wenn man das Chlorhydrat in der ber. Menge verd. Schwefelsäure löst und mit viel Äthanol versetzt. Farblose Prismen, die bis 300° nicht geschmolzen sind. In Wasser sehr leicht, in Äthanol nicht löslich.



Chloroplatinat: Erscheint in zusammenhängenden, glänzenden, orangefarbenen Blättern, die bei 237° unter Schwarzfärbung aufschäumen. In kaltem Wasser wenig löslich.



Chloraurat: Aus salzsaurer Lösung gelbe, in Drusen angeordnete Prismen oder glänzende Blättchen. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser. Bei etwa 200° klare, rote Schmelze. Im zugeschmolzenen Röhrchen: Bei 130° Sintern, gegen 138° Zusammen-

⁸⁾ C. 1917, I 584.

⁹⁾ C. 1928, I 1164.

fließen und bei 142° klare, rote Schmelze. Getrocknet: Bei etwa 195° Sintern, bei 200° Zusammenfließen und bei 203—205° klare, rote Schmelze. In Wasser löslich, aus verd. HCl unverändert umzukrystallisieren.

$C_4H_{12}N_2(HAuCl_4)_2 + 2H_2O$ (804.2). Ber. C 5.97, H 2.24, N 3.48, Au 49.04, H_2O 4.47.
Gef. „ 5.87, „ 2.38, „ 3.47, „ 49.08, „ 4.81.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Das Chlorhydrat gibt in Wasser mit $HgCl_2$ und Natriumacetat kleine, zu Drusen vereinte, weiße Blättchen, die bei 196—198° zerfließen, ohne klar zu werden. In Wasser und Äthanol schwer löslich.

$C_4H_{12}N_2, (HgCl_2)_2$ (631.2). Ber. C 7.61, H 1.92, N 4.44.
Gef. „ 7.55, „ 1.98, „ 4.49.

Pikrat: Krystallisiert aus heißem Wasser in hellgelben Prismen, die bei 249° sintern, sich dunkel färben und bei 252° aufschäumen. In Wasser und Äthanol schwer löslich. Wasser von 20° enthält 0.09 %, siedendes 2.0 %.

$C_4H_{12}N_2, (C_8H_8N_3O_7)_2$ (546.2). Ber. C 35.15, H 3.52, N 20.52.
Gef. „ 35.12, „ 3.37, „ 20.61.

Pikrolonat: Aus 50-proz. Äthanol hellgelbe, büschelförmig angeordnete Nadeln, die bei 269—271° unter Dunkelfärbung aufschäumen. 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. „ 46.74, „ 4.56, „ 22.53.

Dibenzoyl-diamin: Krystallisiert aus wäßrigem Äthanol in glänzenden, weißen Nadeln. Schmp. 145° (im Gegensatz zu F. G. Mann⁹⁾, der einen Doppelschmelzpunkt bei 92—93° und 136—138° angibt). In Wasser schwer, in Äthanol 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. „ 73.00, „ 6.91, „ 9.48, „ 306.

Di-*m*-nitrobenzoyl-diamin: Krystallisiert aus Äthanol in flachen, farblosen Prismen. Schmp. 187° (Strack u. Fanselow¹⁰⁾: 182°, uncorr.). Schwerer löslich als das Dibenzoylderivat.

d, l-1.3-Diamino-butan.

Versuche, über den Acetessigsäurealdehyd zum 1.3-Diamin zu gelangen, schlugen fehl. Dagegen erwies sich das β -Imino-buttersäurenitril als geeignet.

Wir haben es mit einigen Abänderungen nach Holzwart⁶⁾ aus Acetonitril dargestellt: 10 g Natrium (unter Toluol fein verteilt) werden mit 150 ccm trockenem Äther übergossen. Dazu werden nach und nach 28 g trockenes Acetonitril unter Rückfluß gegeben und 2 Stdn. unter häufigem Umschütteln gekocht. Das entstandene weiße Natriumsalz wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und in 200 ccm Äther suspendiert. Unter dauerndem Rühren und Kühlen gibt man dazu tropfenweise Wasser bis das Salz eben zu einem Sirup zerflossen ist. Der Äther wird abgossen und der Sirup noch 2-mal mit je 50 ccm Äther ausgezogen. Der mit Na_2SO_4 getrocknete Äther wird abdestilliert und der gelbliche Rückstand mit Petroläther + Äther = 2:1 des öfteren ausgekocht. Beim Abkühlen weiße Nadeln. Etwa 50 % der angewandten Menge.

Die katalytische Reduktion des β -Imino-buttersäurenitrils wird in Methanol in gleicher Anordnung wie oben vorgenommen: 0.25 g Nitril in 200 ccm Methanol, 3 g Palladium, 3.1 ccm 2-*n*. alkohol. Salzsäure. Dauer 8 Stdn. Erhalten 1.55 g analysen-reines Pikrat = 93.1 % d. Th. .

Bei den wasser-reicheren Lösungen, sowie auch in 96-proz. Äthanol wurde reichlich Ammoniak nachgewiesen, und aus der Mutterlauge des Pikrats krystallisierten häufig hellgelbe, glänzende Blättchen, die wir aber nicht weiter untersucht haben.

¹⁰⁾ Ztschr. physiol. Chem. **180**, 153 [1929].

Reduktion mit Natrium: 7 g β -Imino-buttersäurenitril werden in 450 ccm absol. Äthanol gelöst (schon Spuren Wasser beeinträchtigen das Ergebnis) und 42 g Natrium (3-fachmolar) durch den Rückflußkühler so schnell eingeworfen, daß der Alkohol stark siedet. Nach Abkühlen wird mit konz. Salzsäure neutralisiert, noch warm das NaCl abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, in Wasser aufgenommen und mit Natriumpikrat gefällt, ergab 42 g analysen-reines Pikrat = 90%, d. Th. Aus dem Pikrat wurde wie oben das Chlorhydrat und daraus die übrigen Salze dargestellt.

Salze und Derivate des *d,l*-1,3-Diamino-butans.

Chlorhydrat: Flache Prismen aus 96-proz. Äthanol. Schmp. 177° (Tafel u. Weinschenk⁵⁾: 170—172°). In Wasser sehr leicht, in absol. Äthanol sehr schwer löslich.

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ (161.5). Ber. C 29.81, H 8.76, N 17.40.

Gef. „ 30.00, „ 8.83, „ 17.42.

Sulfat: Sirup, der erst nach längerem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Sehr hygroskopisch. Bis 300° nicht geschmolzen. 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. „ 25.40, „ 7.68, „ 14.61.

Chloroplatinat: Krystallisiert aus Wasser in orangegelben, derben, sechsseitigen Prismen, die bei 250° unter Dunkelfärbung aufschäumen. In Wasser wenig 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. „ 9.64, „ 2.80, „ 5.59, „ 39.13.

Chloraurat: Aus verd. Salzsäure gelbe, zusammengewachsene Tafeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Bei 208—210° klare, rote Schmelze. Im zugeschmolzenen Röhrchen: Bei 168° Zusammenfließen und bei 171° klare, rote Schmelze. Das getrocknete Salz: Sintern gegen 200°, bei 210—212° klare, rote Schmelze. In Wasser löslich.

$C_4H_{12}N_2(HAuCl_4)_2 + H_2O$ (786.2). Ber. C 6.11, H 2.05, N 3.56, Au 50.17, H_2O 2.29.

Gef. „ 6.22, „ 2.11, „ 3.50, „ 50.02, „ 2.38.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz⁵⁾: Das Chlorhydrat gibt in Wasser mit $HgCl_2$ und Natriumacetat kleine, weiße, körnige Drusen, die bei etwa 200° zusammenfließen, ohne klar zu werden. In Wasser und Alkohol schwer löslich.

$C_4H_{12}N_2 \cdot (HgCl_2)_2$ (631.2). Ber. C 7.61, H 1.92, N 4.44.

Gef. „ 7.71, „ 1.95, „ 4.43.

Pikrat⁵⁾: Aus Wasser oder Äthanol lange, gelbe Nadeln, die bei 248° sintern und bei 251° unter Dunkelfärbung aufschäumen (Johnson u. Joyce⁸⁾: 240—245°). In Wasser und Äthanol schwer löslich. Wasser von 20° enthält 0.05%, siedendes 2.0%.

$C_4H_{12}N_2 \cdot (C_6H_5N_3O_7)_2$ (546.2). Ber. C 35.15, H 3.32, N 20.52.

Gef. „ 35.23, „ 3.41, „ 20.32.

Pikrolonat: Aus 50-proz. Äthanol kleine, verfilzte, hellgelbe Nadeln, die von 245° ab dunkel werden und um 260° aufschäumen. In Wasser und Äthanol sehr schwer löslich. Wasser von 20° enthält 0.02%, siedendes 0.3%.

$C_4H_{12}N_2 \cdot (C_{10}H_8N_4O_3)_2$ (616.3). Ber. C 46.73, H 4.57, N 22.73.

Gef. „ 46.55, „ 4.56, „ 22.63.

Dibenzoyl-diamin: Aus 80-proz. Äthanol farblose, derbe, in Drusen angeordnete Prismen. Sintern bei 168°, Schmp. 170°. In Wasser sehr schwer, in Äthanol 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. „ 72.91, „ 6.88, „ 9.64, „ 296.

Di-*m*-nitrobenzoyl-diamin¹⁰⁾: Aus wäßrigem Pyridin weiße Nadeln oder Stäbchen, die meist gekrümmt sind. Schmp. 201°. In Äthanol und Methanol schwer löslich, in Wasser nicht löslich.

Der Rockefeller-Foundation danken wir für Unterstützung.

10. Ernst Späth und Eduard Nikawitz: Die Konstitution des Peganins^{*)}.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 27. November 1933.)

Das in dieser Arbeit beschriebene Alkaloid stammt von der Firma E. Merck (Darmstadt), die es uns im Jahre 1929 zur Untersuchung und Konstitutions-Ermittlung überließ; wir möchten der genannten Firma auch an dieser Stelle dafür unseren besten Dank aussprechen. Die Base, welche aus den Mutterlaugen von der technischen Darstellung der Alkaloide von *Peganum Harmala* erhalten worden war, besaß bisher keinen charakteristischen Namen; wir schlagen für sie die Bezeichnung Peganin vor.

Das nach der Sublimation im Hochvakuum völlig farblose Alkaloid (Schmp. 208–210° im evakuierten Röhrchen) besitzt die Bruttoformel $C_{11}H_{12}ON_2$. Es enthält weder eine Methoxyl-, noch eine Methylimidgruppe und reagiert nicht mit den gebräuchlichen Keton-Reagenzien; auch mit Diazo-methan tritt keine Umsetzung ein. Mit Essigsäure-anhydrid erhält man das ölige, im Hochvakuum destillierbare Acetyl-peganin, das die Acetylgruppe so locker gebunden enthält, daß man schon beim Versuch, das überschüssige Essigsäure-anhydrid durch Schütteln mit Wasser zu zerstören, auch das Acetylderivat verseift und dann nur mehr Peganin isolieren kann. Durch dieses Verhalten ist das Vorliegen eines sekundären (oder primären) Stickstoff-Atoms unwahrscheinlich gemacht. Da die Zerewitinoff-Bestimmung die Anwesenheit eines aktiven Wasserstoff-Atoms in der Peganin-Molekel anzeigt, ist eine Hydroxylgruppe anzunehmen; dementsprechend gewinnt man aus dem Alkaloid durch Erwärmen mit Phosphor-oxychlorid ein Desoxy-chlor-peganin, $C_{11}H_{11}N_2Cl$, (Schmp. 136–137°).

Die Bruttoformel des Peganins machte es zunächst wahrscheinlich, daß diese Base in ihrer Konstitution den übrigen Alkaloiden von *Peganum Harmala* verwandt sei, daß es also in die Gruppe der 4-Carboline einzureihen sein werde. In dieser Erwartung wurden Dehydrierungs-Versuche am Peganin selbst und an dem später näher beschriebenen Desoxy-tetrahydro-peganin durchgeführt, doch ergaben diese Versuche, daß das Alkaloid nicht dem Carbolin-Typ angehören kann.

Einen weitgehenden Einblick in die Konstitution gewährte die Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Suspension bei Zimmer-

^{*)} Die ersten Versuche über diese Frage wurden mit Hrn. Dr. E. Lederer durchgeführt.