

Tafel 1.
Trehalose.

t'	Drehung nach t'	Spaltung	Wertigkeit
	in Grad	in %	
2880	+3.51	15.7	0.67×10^{-3}
6120	+3.17	27.0	0.59×10^{-3}
8640	+2.97	33.7	0.58×10^{-3}
6-Mesyl-trehalose			
2880	+3.24	9.1	0.37×10^{-3}
4320	+3.12	13.5	0.38×10^{-3}
6120	+3.07	15.5	0.31×10^{-3}

Spaltungen der gleichen Substrate mit Hefe-Extrakt³⁾.

pH 6.9 (Phosphatpuffer); Substratkonzentration: Eine Menge, die äquivalent 0.25 g Maltose (mit 1 H₂O) ist, gelöst in 8.0 ccm Wasser, dazu 2.0 ccm Fermentlösung. Außerdem wurde bei längerer Versuchsdauer Toluol zugegeben. Die Spaltung wurde reduktometrisch und polarimetrisch bestimmt. In beiden Fällen wurde die Eigenreduktion bzw. -drehung des Ferments unter den gleichen Umständen bestimmt und berücksichtigt. Sonst waren die Bedingungen die gleichen wie bei der Impulsinspaltung.

Tafel 2.

t	Trehalose		6-Mesyl-trehalose	
	Drehung nach t'	Spaltung in %	Drehung nach t'	Spaltung in %
4320	+4.12	10.8	+4.09	5.1
5760	+4.09	11.7	+4.01	7.4
7200	+4.08	12.1	+3.98	8.3
8640	+4.08	12.1	+3.98	8.3

(Die Spaltung kommt wegen Zerstörung des Ferments zum Erliegen.)

253. Emil Eidebenz: Die Reduktion von *o*-Xylylendicyanid und 1-Cyan-2-imino-hydrinden.

[Aus d. Pharmazeut.-wissenschaftl. Abteil. d. Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.]
(Eingegangen am 16. Oktober 1941.)

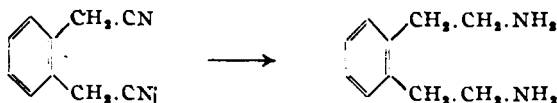
Bei der Reduktion von *o*-Xylylendicyanid mit Natrium und Alkohol zur Darstellung von β,β' -Diamino-*o*-diäthyl-benzol fand Zanetti¹⁾ neben einer als das gesuchte Diamin angesprochenen Base eine Monoamino-Verbindung C₁₀H₁₃N. Später befaßten sich v. Braun, Kruber und Danziger²⁾ wieder mit dieser Reduktion, wobei sie die Untersuchungen auf die Reduktion des aus *o*-Xylylendicyanid nach Moore und Thorpe³⁾ leicht darstellbaren 1-Cyan-2-imino-hydrindens ausdehnten. Die Verfasser klärten die Konstitution des bei der Reduktion unter den angegebenen Bedingungen entstehenden Monamins als 2-Methyl-2-amino-hydrinden auf und formulierten den Vorgang wie folgt: Ein Teil des *o*-Xylylendicyanids wird direkt zum β,β' -Diamino-*o*-diäthyl-benzol hydriert.

¹⁾ R. Weidenhagen, Ztschr. Ver. dtsh. Zuckerind. **80**, 155 [1930].

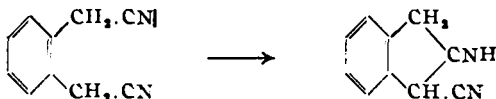
²⁾ Gazz. chim. Ital. **22**, II, 512 [1892].

³⁾ B. **49**, 2642 [1916].

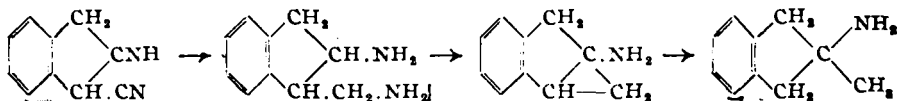
⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **93**, 165 [1908].



Ein Teil des *o*-Xylylendicyanids lagert sich unter dem Einfluß von Natriumalkoholat nach Moore und Thorpe³⁾ in 1-Cyan-2-imino-hydrinden um, das dann zu 1-Aminomethyl-2-amino-hydrinden reduziert wird. Dieses



nach v. Braun, Kruber und Danziger nicht faßbare Diamin spaltet unter Bildung eines Cyclopropanringes Ammoniak ab und wird gleichzeitig unter Ringsprengung zum 2-Methyl-2-amino-hydrinden reduziert.



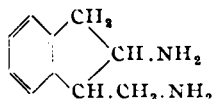
v. Braun, Kruber und Danziger fanden dann auch bei der Reduktion des 1-Cyan-2-imino-hydrindens unter gleichen Bedingungen lediglich 2-Methyl-2-amino-hydrinden. Auffallend sind die Eigenschaften, Reaktionen und Derivate des v. Braunschen β,β' -Diamino-*o*-diäthyl-benzols, die gar nicht mit den zu erwartenden übereinstimmen. Fries und Bestian⁴⁾ zweifeln daher auch an der Konstitution dieser Verbindung, da das von ihnen durch Hofmannschen Abbau aus β,β' -*o*-Phenylen-dipropionsäureamid dargestellte β,β' -Diamino-*o*-diäthyl-benzol andere Eigenschaften besitzt und andere Derivate liefert als das von v. Braun, Kruber und Danziger dargestellte. Auch Ruggli und Staub⁵⁾, die zu derselben Verbindung durch katalytische Druckhydrierung von *o*-Xylylendicyanid gelangten, konnten die Ergebnisse von Fries und Bestian bestätigen.

Als zur Darstellung von 2-Methyl-2-amino-hydrinden das von v. Braun empfohlene Verfahren der Reduktion von 1-Cyan-2-imino-hydrinden mit Natrium und Alkohol angewandt wurde, wurde, wie im folgenden beschrieben ist, gefunden, daß im Gegensatz zu der Beobachtung von v. Braun auch hier quantitativ die gleiche Menge des v. Braunschen Diamins entsteht wie bei der Reduktion von *o*-Xylylendicyanid. Es wurde aus den oben angeführten Gründen und, da die Bildung von β,β' -Diamino-*o*-diäthyl-benzol aus dieser Verbindung kaum zu erklären ist, angenommen, daß das v. Braunsche Diamin, das noch unbekannte nach v. Braun als Zwischenprodukt bei der Bildung des 2-Amino-2-methyl-hydrindens auftretende 1-Aminomethyl-2-amino-hydrinden ist. Bei der Leichtigkeit der Umlagerung von *o*-Xylylendicyanid zum 1-Cyan-2-imino-hydrinden schon mit Spuren von Natriumäthylat ist auch anzunehmen, daß diese Umlagerung vor der Reduktion eintritt, so daß die Reduktion der beiden Verbindungen praktisch als Reduktion des 1-Cyan-2-imino-hydrindens aufzufassen ist. Es wurde nun versucht,

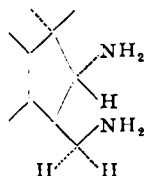
⁴⁾ B. 69, 717 [1936].

⁵⁾ Helv. chim. Acta 20, 925 usw. [1937].

durch nochmalige Behandlung mit Natrium und Alkohol das gebildete Diamin in das 2-Amino-2-methyl-hydrinden überzuführen. Überraschenderweise gelang es auch nach mehrmaliger Behandlung mit Natrium und Alkohol nicht, auch nur eine Spur dieser Verbindung zu isolieren. Das Ausgangsmaterial wurde nahezu quantitativ wiedergewonnen. Unter Berücksichtigung der sterischen Verhältnisse dieser Verbindung läßt sich dies jedoch ohne weiteres erklären. 1-Aminomethyl-2-amino-hydrinden besitzt zwei ungleich-

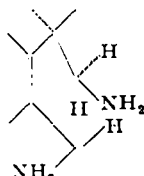


wertige asymmetrische Kohlenstoffatome und kommt daher in zwei stereo-isomeren Formen einer *cis*- und einer *trans*-Form vor, von der jede ein Racemat ist. Nur die *trans*-Form, bei der die 1-Aminomethyl-Gruppe und die 2-Amino-Gruppe auf verschiedenen Seiten des Hydrindenringes angeordnet sind, ist befähigt, auf dem von v. Braun bezeichneten Weg (s. o.) 2-Methyl-2-amino-hydrinden zu liefern. Die *cis*-Verbindung, bei der die 2-Amino- und die 1-Aminomethyl-Gruppe auf derselben Seite des hydrierten Ringes stehen, kann dagegen nicht in diesem Sinne reagieren.



trans-Verbindung

unbeständig, unter NH_3 -Abspaltung
und reduktiver Ringsprengung Bil-
dung von 2-Methyl-2-amino-hydrinden



cis-Verbindung beständig

Zum Nachweis des asymmetrischen Baues des v. Braunschen Diamins wurde die Spaltung in die optischen Isomeren versucht. Die Spaltung läßt sich sehr glatt mit *d*-Weinsäure in wäßriger Lösung durchführen, wobei das Salz der *l*-Base als sehr schwer löslicher Niederschlag ausfällt und die *d*-Form mit Natronlauge aus der Mutterlauge gefällt werden kann. Die Basen zeigen $[\alpha]_D^{20}$: 19° . Damit dürfte die Konstitution des v. Braunschen Diamins als 1-Aminomethyl-2-amino-hydrinden feststehen und der Reaktionsverlauf bei der Bildung des 2-Methyl-2-amino-hydrindens aufgeklärt sein. Die Annahme dieser Konstitution für das v. Braunsche Diamin erklärt auch gut das anomale Verhalten dieser Verbindung gegen Salpetrige Säure und der Dibenzoyl-Verbindung gegen Phosphorpentachlorid, da die hierbei entstehenden Hydrinden- bzw. Inden-Derivate sehr zur Polymerisation und Verharzung neigen dürften. Es scheint allerdings so, als ob bei der Reduktion noch eine geringe Menge eines weiteren Diamins mit gleicher Summenformel entsteht, da es gelang, aus dem Benzoylierungsprodukt vom Schmp. 201° eine geringe Menge eines ebenfalls dibenzoylierten Diamins vom Schmp. 238° zu isolieren, das in Methanol und Chloroform wesentlich schwerer löslich ist.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion von *o*-Xylylendicyanid und 1-Cyan-2-imino-hydrinden.

Die Reduktion von *o*-Xylylendicyanid verläuft wie bei v. Braun, Kruber und Danziger beschrieben; lediglich die Menge des Natriums kann beträchtlich verringert werden, wenn man bei der Reduktion stark rührt. Die Aufarbeitung vereinfacht sich, wenn man nach der Reduktion ohne anzusäuern mit Wasserdampf den Alkohol direkt abbläst, wobei nur sehr geringe Mengen basischer Anteile übergehen, und das zurückbleibende auf der konz. Natronlauge aufschwimmende Öl im Vak. destilliert.

1 Teil Dicyanid wurde in der 20-fachen Menge absol. Alkohol gelöst und mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Natrium reduziert. Ausb. 32% Monamin vom Sdp.₁ 82—83° und 22% Diamin vom Sdp.₁ 121—123°.

Die Reduktion von 1-Cyan-2-amino-hydrinden gestaltet sich ganz analog. Ausb. 40% Monamin vom Sdp._{1,5} 84—86° und 31% Diamin vom Sdp._{1,5} 123—126°.

Die Derivate verhalten sich wie bei v. Braun, Kruber und Danziger angegeben. Aus dem bei 201° schmelzenden, nach v. Braun dargestellten Benzoylierungsprodukt konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methanol oder durch Ausziehen mit Chloroform eine geringe Menge einer Dibenzoyl-Verbindung vom Schmp. 238° mit demselben N-Gehalt isoliert werden, die in den beiden genannten Lösungsmitteln wesentlich schwerer löslich ist.

Behandlung des Diamins mit Natrium und Alkohol.

Das wie oben beschrieben erhaltene Diamin wurde in der gleichen Weise mit Natrium und Alkohol behandelt und aufgearbeitet. Es wurde hierbei fast quantitativ zurückgewonnen, ohne daß das Monamin aufgefunden werden konnte. Auch wiederholte gleichartige Behandlung zeigte dasselbe Ergebnis.

Spaltung des *cis*-1-Aminomethyl-2-amino-hydrindens in seine optischen Komponenten.

1 Mol des Diamins wird mit etwa dem 3-fachen Volumen Wasser verdünnt und in eine 2 Mol *d*-Weinsäure enthaltende etwa 10—15-proz. wäßr. Lösung dieser Säure eingegossen. Beim Kühlen fällt ein dicker, weißer Niederschlag des *d*-Bitartrats der *l*-Base aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 138° besitzt. Aus diesem Salz erhält man mit Natronlauge die *l*-Base, die im Vak. den Sdp.₈ 148° und $[\alpha]_D$: -19° zeigt. Die Mutterlauge, die das Salz der *d*-Base enthält, wird auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft und nach dem Impfen mit etwas *d*-Bitartrat der *l*-Base gut gekühlt. Es fallen hierbei noch geringe Mengen des letzteren Salzes aus, die abgetrennt werden. Die Mutterlauge liefert mit Natronlauge die reine *d*-Base, die nach der Destillation im Vak. (Sdp.₈ 147—148°) $[\alpha]_D$: $+18.5^\circ$ aufweist.