Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XVII. Abhandlung.

43. Synthese des 1,3-Diaminopropan und 1,6-Diaminohexans aus Glutarsäure resp. Korksäure;

von

Theodor Curtius und Hans Clemm.¹⁾

Wir haben die bekannte Reaction von Curtius: in Säuren Carboxyl durch Amid zu ersetzen, angewandt, um aus Korksäure das bislang auf synthetischem Wege noch nicht erhaltene 1,6-Diaminohexan darzustellen:

Garcia²⁾ hatte ein Hexamethyldiamin in faulendem Fleisch aufgefunden. Besonderes Interesse bot deshalb die Prüfung auf Uebereinstimmung des also isolirten und des synthetisch dargestellten Ptomaines.

Zunächst wurde die Glutarsäure nach der Azidmethode untersucht:

¹⁾ Vergl. H. Clemm: „Ueber die Hydrazide und Azide der Glutar- und Korksäure und über das 1,6-Diaminohexan“. Inaug.-Diss. Kiel 1896. Druck von P. Peters. — Curtius und Clemm, Ber. 19, 1127.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, 543 ff.

Das aus ihr zu erhaltende Diamin musste mit dem bekannten 1,3-Diaminopropan identisch sein.

Von der Glutarsäure konnte sowohl das sehr explosive Azid $\begin{array}{c} \diagup \text{CON}_3 \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \diagdown \text{CON}_3 \end{array}$ in reichlicher Menge dargestellt, als auch letzteres in Trimethylendiäthylurethan $\begin{array}{c} \diagup \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ übergeführt werden.

Durch Hydrolyse dieses Urethans entstand ein Diamin, dessen Dibenzoylverbindung in allen ihren Eigenschaften mit dem von Strache¹⁾ als Dibenzoyl-1,3-Diaminopropan

beschriebenen Körper übereinstimmte.

Weit leichter noch liess sich das Azid der Korksäure $\begin{array}{c} \diagup \text{CO} \cdot \text{N}_3 \\ (\text{CH}_2)_6 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{N}_3 \end{array}$ darstellen und aus ihm das betreffende Urethan

oder der zugehörige Harnstoff $(\text{CH}_2)_6 < \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > \text{CO}$ bereiten.

Neben dem Urethan von obiger Form entsteht noch ein zweites von der Zusammensetzung:

¹⁾ Ber. 21, 2965.

wenn Korksäureazid feucht mit Alkohol gekocht wird. Die Bildung dieses Körpers kommt dadurch zu Stande, dass auf das zweibasische Azid einerseits Alkohol, andererseits Wasser einwirkt.

Es entsteht sehr wahrscheinlich zunächst im Sinne der Gleichung:

ein unbeständiger Körper von der Zusammensetzung

welcher halb als Carbaminsäure, halb als ihr Ester aufzufassen ist. Von dieser Verbindung lagern sich 2 Mol. unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure nach der Gleichung:

zu einem Harnstoff-Urethan zusammen.

Dass die Verbindung diese Constitution besitzt, geht daraus hervor, dass dieselbe bei der Hydrolyse in 2 Mol. Hexamethylendiamin, 3 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Alkohol im Sinne der Gleichung:

zerfällt.

Hexamethylenäthylurethan und Hexamethylenharnstoff liefern das Diaminohexan bei der Hydrolyse sehr leicht; besonders verläuft diese Reaction bei dem Urethan, dem wegen seiner leichten, ungefährlichen Gewinnung aus dem Azid der Vorzug gegeben wurde, schon bei längerem Kochen mit Salzsäure ganz glatt. Dass das dargestellte Diaminohexan hauptsächlich die normale Kohlenstoffkette enthält, geht aus der bewiesenen normalen Structur der Korksäure hervor.

In der Löslichkeit entsprechen die Hydrazide der Glutar- und Korksäure ihren Säuren, indem ersteres viel leichter löslich ist, als letzteres. Im Allgemeinen zeigen die Hydrazide und Azide der beiden Säuren ganz die bekannten Eigenschaften der bis jetzt dargestellten Säurehydrazide und Azide der Fettreihe.

Hexamethyldiamin erscheint in seinem ganzen Verhalten als typischer Vertreter der homologen Reihe der Diaminbasen mit normaler Kohlenstoffkette; besonders ist seine Aehnlichkeit mit dem Pentamethyldiamin eine sehr weitgehende. Die Schmelzpunkte dieser Reihe zeigen bei den bis jetzt bekannten Vertretern dieselbe Gesetzmässigkeit, wie die Schmelzpunkte der normalen zweibasischen Säuren, dass nämlich die Körper mit paarer Kohlenstoffatomanzahl höher schmelzen, als die mit unpaarer. Die Siedepunkte jedoch steigen stetig mit der Anzahl der Kohlenstoffatome.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Diamid N_2H_4	1,4°	113,5°
Methyldiamin CH_3N_2	unbekannt	unbekannt
Aethyldiamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$	8,5°	116,5°
Trimethyldiamin $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2$	flüssig	135°—136°
Tetramethyldiamin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2$	27°—28°	158°—160°
Pentamethyldiamin $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2$	flüssig	178°—179°
Hexamethyldiamin $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_2$	42°	196°

In der allgemeinen Charakteristik stimmt Diaminohexan mit den normalen Diaminen überein. Es ist ein farbloser, krystallisirter Körper von ausgesprochenem ammoniakalischem Spermageruch, der an feuchter Luft schwach raucht und stark Wasser und Kohlensäure anzieht. In Aether ist es verhältnissmässig wenig löslich. 1,6-Diaminohexan bildet eine starke zweisäurige Base, die sich mit Mineral- und anderen Säuren, oft unter heftiger Erwärmung zu Salzen verbindet.

Die dargestellten Salze und Doppelsalze sind den entsprechenden des Pentamethyldiamins vollkommen analog zusammengesetzt, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht.

Salze.

	Pentamethyldiamin	Hexamethyldiamin
Bichlorid	$(\text{CH}_2)_5(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$	$(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$
Oxalat	$(\text{CH}_2)_5(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Pikrat	$(\text{CH}_2)_5(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	$(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$

Doppelsalze.

	Pentamethyldiamin	Hexamethyldiamin
Quecksilberchlorid	$(\text{CH}_2)_5(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} + 4\text{HgCl}_2$	$(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} + 4\text{HgCl}_2$
Goldchlorid	$(\text{CH}_2)_5(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{AuCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{AuCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$
Platinchlorid	$(\text{CH}_2)_5(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$	$(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$

Auch die übrigen Derivate entstehen nach gleichen Methoden und sind analog zusammengesetzt.

	Pentamethyldiamin	Hexamethyldiamin
Diacetylverbindung	$(\text{CH}_2)_5(\text{NHCOCH}_3)_2$	$(\text{CH}_2)_6(\text{NHCOCH}_3)_2$
Dibenzoylverbindung	$(\text{CH}_2)_5(\text{NHCOC}_6\text{H}_5)_2$	$(\text{CH}_2)_6(\text{NHCOC}_6\text{H}_5)_2$

Der Schmelzpunkt des Dibenzoyl-(1,6)-Diaminohexans wurde bei 157°—158° gefunden. Garcia¹⁾ hat aus faulendem

¹⁾ Z. f. physiol. Ch. 17, 543 ff.

Fleisch das Dibenzoylderivat einer Base isolirt, welches bei 125° schmolz, und dessen Zusammensetzung mit der eines Hexamethylendiamins übereinstimmte. Auch die verschiedenen, von Garcia dargestellten Salze, wie ein Pikrat, ein Platindoppelsalz stimmten nach dem analytischen Befund mit der empirischen Formel eines Hexamethylendiaminderivates überein.

Auf Grund der grossen Differenz zwischen den Schmelzpunkten der beiden Dibenzoylprodukte von 32°—33° muss man annehmen, dass das Hexamethylendiamin Garcia's mit dem unsrigen structurchemisch nicht identisch ist. Denn bei der normalen Structur der Kohlenstoffkette der Korksäure kann nicht der Fall in Betracht kommen, dass hier zwei raumisomere 1,6-Diaminohexane vorliegen, wie dies von H. Günter und J. Tafel¹⁾ bei dem 2,5-Diaminohexan nachgewiesen wurde. Das Produkt Garcia's ist also wohl ein Stellungsisomeres unserer Base. Zu erwähnen ist die merkwürdige Thatsache, dass bei späteren Arbeiten über die bei der Fäulniss von Fleisch entstehenden Ptomaine von Gulewitsch²⁾, der centnerweise Fleisch verarbeitete, die Garcia'sche Base nicht angetroffen worden ist. Auch in früheren derartigen Arbeiten ist der Körper nicht erwähnt. Uebrigens zeigt die Garcia'sche Base in einigen Beziehungen, so in der Löslichkeit des Golddoppelsalzes ziemliche Aehnlichkeit mit dem normalen 1,6-Diaminohexan.

Experimentelles.

Derivate der Glutarsäure.

Glutarsäuredihydrazid,

2 $\frac{1}{2}$ Mol. Hydrazinhydrat werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben bis nahe zum Sieden erhitzt. Dazu lässt man am besten mittelst Tropftrichters 1 Mol. Glutarsäurediäthylester fliessen, in dem Maasse, wie sich der Ester

¹⁾ Ber. 28, 379.

²⁾ Z. f. physiol. Chem. 20, 287 ff.

in dem Hydrazinhydrat und dem bei der Reaction entstehenden Alkohol auflöst. Man kocht so lange, bis noch in der Hitze die Krystallabscheidung beginnt. Das nach dem Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrte Produkt wird in einer Reibschale zerkleinert, abgesaugt und zweimal mit Alkohol und mit Aether gewaschen. Das so gewonnene Produkt ist so gut wie rein. Das Filtrat nebst Waschflüssigkeit wird abgedampft und unter Hinzufügen von etwas Hydrazinhydrat nochmals erwärmt, um den noch unveränderten Ester ebenfalls in Hydrazid überzuführen. Man erhält so leicht 94 procent. Ausbeute an reinem Hydrazid.

0,1077 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1492 Grm. CO₂ und 0,07535 H₂O, entsprechend 0,0407 Grm. C und 0,00837 Grm. H.

0,1091 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 31,5 Ccm. N bei 13° und 777 Mm., entsprechend 0,03807 Grm. N.

Berechnet für C ₆ H ₁₂ N ₄ O ₂ :	Gefunden:
C ₆ = 60 = 37,50 %	37,79 %
H ₁₂ = 12 = 7,50 „	7,77 „
N ₄ = 56 = 35,00 „	34,89 „
O ₂ = 32 = 20,00 „	19,55 „
M = 160 100,00	100,00 %.

Glutarsäuredihydrazid krystallisirt aus wenig verdünntem heissem Alkohol in grossen seideglänzenden Blättern, die bei 176° schmelzen. Es ist leicht löslich in Säuren und Wasser, etwas in Alkohol und Chloroform, kaum in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Aether. Silberlösung reducirt es schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung bei schwachem Erwärmen. Durch Erhitzen mit concentrirten Säuren wird das Hydrazid wieder in seine Componenten gespalten. Ebenso tritt beim Kochen mit Alkalien Spaltung ein. Leitet man in die concentrirte warme wässrige Lösung des Glutarhydrazides gasförmige Salzsäure ein, so fällt das salzsaure Salz desselben als farbloser Körper aus, der aus wenig Wasser umkrystallisirt werden kann. Das Salz wurde nicht genauer untersucht.

Dibenzalglutarsäuredihydrazid,

Die wässrige Lösung von 1 Mol. Hydrazid schüttelt man mit reichlich 2 Mol. Benzaldehyd. Das Benzaldehydprodukt

fällt als weisser Körper aus, der aus Alkohol oder bequemer aus Eisessig umkrystallisirt, kleine Nadelchen bildet, welche bei 231°—232° schmelzen. Durch concentrirte Säuren wird die Verbindung in der Kälte, durch verdünnte in der Wärme gespalten; ebenso beim Kochen mit Alkalien.

0,1682 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,4 Ccm. N bei 20° und 760 Mm., entsprechend 0,0279 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_4O_2$:

$N_4 = 56 = 16,66$

Gefunden:

16,59 %.

Glutarsäurediazid,

Versuche, Glutarsäurediazid durch Lösen des Hydrazides in verdünnter Essigsäure und Zutropfen von Natriumnitrit darzustellen, waren erfolglos. Am besten überschichtet man die stark abgekühlte Lösung des salzsauren Glutarsäurehydrazids in wenig Wasser mit Aether und lässt durch einen Tropftrichter, der bis beinahe auf den Boden des Gefässes, jedenfalls bis unter den Aether reicht, langsam die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser zufließen. Die Reaction verläuft so ohne jede Gasentwicklung. Das Azid scheidet sich als wasserhelles Oel aus, das sofort beim Umschütteln vom Aether aufgenommen wird. Man trennt die Flüssigkeiten im Scheidetrichter, schüttelt nochmals mit Aether aus, wäscht die vereinigten ätherischen Auszüge mit sehr verdünnter Soda-lösung bis zur alkalischen Reaction und entfernt den Ueber-schuss des Alkalis sofort mit Wasser. Die durch Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten das Azid als ein wasserhelles, ziemlich leicht bewegliches Oel von stechendem Geruch. Die kleinsten Mengen desselben explodiren beim Erhitzen mit scharfem Knall. In einer Kältemischung von 15° erstarrte das Oel noch nicht. Durch Natronlauge spaltet es unter Rückbildung von glutarsaurem Alkali Stickstoff-Natrium ab, wie durch Kochen geringer Mengen mit Natronlauge und Fällen des aus der angesäuerten Lösung erhaltenen Destillates mit Silbernitratlösung

nachgewiesen wurde. Glutarazid explodirt schon äusserst heftig, wenn es unter Wasser gelinde erwärmt wird.

Trimethylendiäthylurethan,

Glutarazid wird in absolutem Alkohol gelöst und langsam auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Stickstoff stürmisch entweicht. Nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt ein wasserklares, äusserst zähflüssiges Oel zurück, das bei 290°—300° unter starker Zersetzung überdestillirt. Die Verbindung wurde daher durch Destillation unter stark vermindertem Druck gereinigt.

I. 0,2834 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33,3 Ccm N bei 19° und 753 Mm., entsprechend 0,03792 Grm. N.

II. 0,2558 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,5 Ccm. N bei 21° und 755 Mm., entsprechend 0,03335 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$:

Gefunden:

$\text{N}_2 = 28 = 12,84$

I.	II.
13,36	13,03 %.

Das Urethan erstarrt bei längerem Liegen in einer Kältemischung zu wachsartigen Krystallen, die bei Zimmertemperatur noch nicht schmelzen. Beim Versuch, sie aus Ligroin umzukrystallisiren, erhält man wieder flüssiges Urethan.

Bei einem Versuch, Trimethylenharnstoff durch Zersetzung des Glutarazides mit Wasser darzustellen, der in der Art an gestellt wurde, dass aus der ätherischen Lösung des Azides mit Wasser der Aether langsam abdestillirt wurde, trat in dem Moment, in welchem der Aether verdampft war, äusserst heftige Explosion unter Zertrümmerung des Gefässes ein. Nur durch Zersetzung ganz geringer Mengen des Azides mit warmem Wasser wurde ein Körper erhalten, der nach dem Erkalten in tannenzweigähnlichen Krystallen sich ausschied und gegen 250° schmolz. Derselbe stellt wohl den gesuchten

Harnstoff dar. Bei dem Versuche, Trimethylenharnstoff durch Zersetzen des Azides mit Wasser in der Kälte zu erhalten, hinterblieb, nachdem sich der grösste Theil des Azides verflüchtigt hatte, nach dem Verdampfen zur Trockene eine geringe Menge eines weissen Körpers, der sehr leicht in Wasser löslich war und etwas über 90° schmolz, also wohl Glutarsäure war, die sich einfach durch Verseifung des Azides gebildet hatte.

Dibenzoyldiaminopropan,

Trimethylendiäthylurethan liefert durch¹⁾ Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr während einiger Stunden auf 100°—110° glatt salzsaures Trimethylendiamin. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich starker Druck. Nach dem Verdampfen des Inhaltes hinterbleibt das salzsaure Salz der Base als fast weisse Krystallmasse. Dasselbe wurde mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge geschüttelt. Der entstandene Niederschlag zeigte nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol die von Strache¹⁾ für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften und den Schmelzpunkt 147°—148°.

0,1598 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,9 Cem. N bei 18° und 761 Mm., entsprechend 0,01607 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$:

$\text{N}_2 = 28 = 9,93$

Gefunden:

10,06 %.

Derivate der Korksäure.

Die von uns als Ausgangsmaterial verwendete Korksäure wurde aus Ricinusöl durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt.²⁾ Das Verfahren wurde ausser einer unwesentlichen experimentellen Vereinfachung eingehalten. Das später von

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 26, 3089.

C. F. A. Kahlbaum bezogene Präparat zeichnete sich durch besondere Reinheit aus.

Man lässt den unter 42 Mm. Druck constant bei 184° (Thermometer bis ca. 100° im Dampf) siedenden Korksäurediäthylester zu 2 $\frac{1}{2}$ Mol. beinahe siedendem Hydrazinhydrat fließen, in gleicher Weise, wie bei Darstellung des Glutarsäuredihydrazids angegeben wurde. Die Reaction verläuft hier langsamer und auch weniger vollständig, so dass man die Operation zur Ueberführung des gesammten Esters in Hydrazid 4—5 mal wiederholen muss. Man erhält etwas über 80 % der theoretischen Ausbeute an reinem Korksäurehydrazid. Das nach dem Zerkleinern in einer Reibschale mit Alkohol und Aether gewaschene Produkt wird aus viel verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus dem es sich in grossen, farblosen glänzenden klinobasischen Blättern ausscheidet, welche bei 185°—186° schmelzen.

I. 0,11405 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0847 Grm. H₂O und 0,1998 Grm. CO₂, entsprechend 0,0094 Grm. H und 0,0545 Grm. C.

II. 0,2389 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4151 Grm. CO₂ und 0,1908 Grm. H₂O, entsprechend 0,1132 Grm. C und 0,0212 Grm. H.

0,1306 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 30,2 Ccm. N bei 14° und 767 Mm., entsprechend 0,00358 Grm. N.

Berechnet für C ₈ H ₁₈ N ₄ O ₂ :	Gefunden:	
	I.	II.
C ₈ = 96 = 47,53	47,79	47,38 %
H ₁₈ = 18 = 8,91	8,24	8,87 „
N ₄ = 56 = 27,72	—	27,44 „
O ₂ = 32 = 15,84	—	16,31 „
202 100,00	100,00 %.	

Korksäuredihydrazid ist in Eisessig oder heissem Alkohol löslich, in heissem Wasser bedeutend leichter wie in heissem Alkohol. In Aceton, Aether, kaltem Wasser und Alkohol, in Benzol oder Chloroform ist es wenig löslich, in den beiden letzteren Mitteln etwas mehr, wie in den anderen. Entsprechend der Muttersäure ist es im Allgemeinen bedeutend schwieriger löslich, als Glutarhydrazid. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird es gespalten, wie das Auftreten von Benzaldazin auf Zusatz von Bittermandelöl bewies. Es reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst bei schwachem Erwärmen.

Dibenzalkorksäuredihydrazid,

Das Dibenzalkorksäuredihydrazid entsteht in gleicher Weise, wie die entsprechende Glutarsäureverbindung aus der wässrigen Lösung des Hydrazides. Aus Benzol oder besser Eisessig bildet es kleine weisse Nadelchen vom Schmelzp. 197°.

0,18113 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,6 Ccm. N bei 21° und 760,5 Mm., entsprechend 0,02688 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$:

N₄ = 56 = 14,81

Gefunden:

14,84 %.

Dibenzalkorksäuredihydrazid ist schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, leicht in heissem Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroin. Durch concentrirte Säuren wird es in der Kälte, durch verdünnte wie durch Alkalien beim Kochen gespalten.

Korksäurediazid bildet sich leicht beim allmählichen Versetzen der Lösung des Korksäuredihydrazides in verdünnter Essigsäure oder Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung. Bei der Verwendung von Salzsäure muss man mit Eis kühlen. Das Azid fällt als weisser voluminöser Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop aus kleinen Nadelchen besteht. Nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser wird es im Vacuum-Exsiccator getrocknet und schmilzt dann bei 25°. Es lässt sich bei einiger Vorsicht aus Aceton und Aether, aus dem es sich in derben Krystallen abscheidet, umkrystallisiren. Jedoch zersetzt sich auch das umkrystallisirte Produkt bei Zimmertemperatur sehr rasch, weswegen man es in einem kühlen Raum im Exsiccator aufbewahren muss.

I. 0,1156 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 36,5 Ccm. N bei 20° und 765 Mm., entsprechend 0,04204 Grm. N.

II. 0,0747 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,1 Ccm. N bei 19° und 757 Mm., entsprechend 0,02759 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{12}N_6O_2$:

Gefunden:

$$N_6 = 84 = 37,50$$

I.	II.
36,36	36,94 %.

Korkazid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Beim Erhitzen verpufft es mit Knall.

Behandelt man Korksäurediazid mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht unter Stickstoffwasserstoffabspaltung Korksäureamid:

Das Amid fällt als weisser Körper aus und wird zur Entfernung von Stickstoffammonium aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 216°.

0,0544 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 7,5 Cem. N bei 18° und 764 Mm., entsprechend 0,0087 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{16}N_4O_2$:

Gefunden:

$$N_4 = 28 = 16,27$$

15,99 %.

Hexamethyldicarbaminsäuredianilid,

Dasselbe entsteht beim Erwärmen von Korksäureazid mit Anilin in ätherischer oder alkoholischer Lösung. Zur Reinigung wird es 3—4 mal aus viel Alkohol umkrystallisirt. Lange, dünne, farblose Prismen, welche bei 220° schmelzen.

I. 0,1327 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3318 Grm. CO_2 und 0,09145 Grm. H_2O , entsprechend 0,0905 Grm. C und 0,01016 Grm. H.

II. 0,1113 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2758 Grm. CO_2 und 0,0755 Grm. H_2O , entsprechend 0,0752 Grm. C und 0,0084 Grm. H.

0,1178 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17 Cem. N bei 25° und 763 Mm., entsprechend 0,01904 Grm. N.

Berechnet für $C_{20}H_{28}N_4O_2$:	Gefunden:	
$C_{20} = 240 = 67,79$	68,17	67,56 %
$H_{28} = 26 = 7,36$	7,64	7,54 „
$N_4 = 56 = 15,82$	—	16,16 „
$O_2 = 32 = 9,03$	—	8,74 „
$M = 354 \quad 100,00$	—	100,00 %.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr wird der Körper in Kohlensäure und die salzsauren Salze des Diaminohexans und Anilins zerlegt:

Hexamethylendiäthylurethan,

Trocknes Korksäurediazid löst sich beim Erwärmen in Alkohol unter stürmischer Gasentwicklung. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Erkalten erhält man einen festen, weissen Kuchen. Derselbe wird abgepresst, pulverisirt und aus Ligoïn oder einer Mischung von Ligoïn und Benzol umkrystallisirt. Hat man grössere Mengen zu reinigen, so empfiehlt es sich, entweder in heissem Benzol zu lösen, zu filtriren und das Filtrat mit heissem Ligoïn zu versetzen, bis zu dem Punkt, an dem die Flüssigkeit anfängt, sich zu trüben, oder die gepulverte Masse im Drechsel'schen Extractionsapparat mit Ligoïn auszuziehen. Man erhält so das reine Urethan in glänzenden, farblosen, zolllangen Nadeln, welche bei 84° schmelzen.

0,1812 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3689 Grm. CO_2 und 0,1538 Grm. H_2O , entsprechend 0,1006 Grm. C und 0,0171 Grm. H.

0,1426 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,5 Ccm. N bei $16,5^{\circ}$ und 766,6 Mm., entsprechend 0,01586 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2O_4$:	Gefunden:	
$C_{12} = 144 = 55,38$	55,50	%
$H_{24} = 24 = 9,23$	9,43	„
$N_2 = 28 = 10,76$	11,12	„
$O_4 = 64 = 24,63$	23,95	„
$M = 260 \quad 100,00$	100,00	%.

Hexamethylenäthylurethan ist mit Alkohol fast in jedem Verhältniss mischbar, leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, etwas in Aether oder Ligroin. Es löst sich leicht in Eisessig und Salzsäure, scheidet sich jedoch daraus unverändert wieder aus. In Alkalien und Wasser ist es unlöslich.

Kocht man Korksäureazid mit Wasser, so verwandelt es sich in eine eigenthümlich zähe blättrige Masse. Während der Reaction findet heftige Stickstoffentwicklung statt. Der entstandene Körper ist sehr wenig löslich in heissem Wasser, Eisessig, Alkohol oder Nitrobenzol und konnte daher nicht umkrystallisirt werden. Er wird durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und schmilzt hierauf ungenau bei 290°. Die Stickstoffbestimmung stimmte indess auf die Formel des Hexamethylenharnstoffs.

0,0915 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16 Ccm. N bei 26° und 763 Mm., entsprechend 0,01782 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$:	Gefunden:
$\text{N}_2 = 28 = 19,71$	19,46 %.

Hexamethylenharnstoff wird im Rohr bei 120° durch Salzsäure in Hexamethyldiamin und Kohlensäure gespalten.

Symmetrischer Dihexamethylenäthylurethan-
harnstoff,

Kocht man Korksäureazid noch feucht mit absolutem Alkohol, wie solches oft ausgeführt wurde wegen der immerhin bestehenden Explosionsgefahr beim Arbeiten mit vollkommen trockenem Azid, so erhält man nach dem Eindampfen der Lösung einen festen Kuchen, welcher zum grossen Theil aus Urethan, zum kleineren aus einem höher schmelzenden Körper besteht. Das Urethan wird dem gepulvertem Produkt leicht durch Ligroin entzogen. Der Rückstand bildete nach dem

204 Curtius u. Clemm: Synthese d. 1,3-Diaminopropans etc.

Umkrystallisiren aus viel Wasser und dann aus verdünntem Alkohol einen farblosen, scharf bei 132° schmelzenden krystallisirten Körper.

I. 0,1872 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,38965 Grm. CO_2 , entsprechend 0,10627 Grm. C.

II. 0,1614 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3370 Grm. CO_2 , entsprechend 0,0920 Grm. C.

0,1290 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,8 Ccm. N bei 20° und 757,5 Mm., entsprechend 0,01801 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$:

Gefunden:

	I.	II.
$\text{C}_{19} = 228 = 56,71$	56,76	57,00 %
$\text{N}_4 = 56 = 13,93$	—	13,96 %

Der Körper ist etwas löslich in heissem Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol. Aus heissem Wasser, Benzol und Eisessig, in welchen Mitteln er etwas löslich ist, scheidet er sich eigenthümlich gelatinös aus, durch Wasser wird er aus Eisessig flockig gefällt.

0,5 Grm. wurden mit concentrirter Salzsäure im Rohr 8 Stunden lang auf 110° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlensäure in Strömen. Das durch Abdampfen gewonnene reine salzsaure Salz wog 0,58 Grm., berechnet auf 2 Mol. salzsaures Diaminohexan 0,62 Grm. Ein Theil des Salzes wurde in die Dibenzoylverbindung übergeführt und zeigte den erwarteten Schmelzp. 158° .

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode von Raoult ergab im Mittel einen Werth von 142,6 statt 402. Es lässt sich annehmen, dass dieses Resultat dadurch veranlasst wurde, dass bei der Lösung, die in Eisessig vorgenommen wurde, Salzbildung stattgefunden hat, und zwar mit 2 Mol. Eisessig.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung in 34 Grm. Eisessig.

	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Eisessigs	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung des Gefrierp.
I.	0,1080	0,302	6,06	5,98	0,08
II.	0,2566	0,749	6,06	5,84	0,22
III.	0,5228	1,515	6,06	5,65	0,41

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	Mittel:
$M = \frac{402 + 120}{3} = 174$	147,7	133,8	146,3	142,6

Salzsaures 1,6-Diaminohexan, $(\text{CH}_2)_6$ $\begin{matrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$, 2HCl.

Salzsaures Diaminohexan erhält man am besten, wenn man reines Hexamethylendiäthylurethan einen Tag lang am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure kocht. Die Reaction ist im offenen Gefäß wie im geschlossenen Rohr vollständig. 18,8 Grm. Urethan gaben 14,3 Grm. salzsaures Salz; berechnet 14,7 Grm. Nach dem Abdampfen erhält man das Chlorhydrat als schwach rosa gefärbte Krystallmasse. Dieselbe wird aus absolutem Alkohol unter Hinzufügung einer Spur Wasser umkrystallisirt. Um zu vermeiden, dass die Lösung mehr Wasser anzieht, lässt man am besten im Exsiccator krystallisiren. Man erhält so das Salz in farblosen Nadeln, welche bei 248° schmelzen. Der Rest wird aus der Mutterlauge durch Aether gefällt und schmilzt 1°—2° niedriger.

0,1572 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,21723 Grm. CO₂ und 0,1366 Grm. H₂O, entsprechend 0,0592 Grm. C und 0,0152 Grm. H.

0,2224 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,9 Ccm. N bei 15° und 764,5 Mm., entsprechend 0,03287 Grm. N.

0,3260 Grm. gaben, mit AgNO₃ gefällt, 0,49636 Grm. AgCl, entsprechend 0,1227 Grm. Cl.

Berechnet für C ₆ H ₁₈ N ₂ Cl ₂ :	Gefunden:
C ₆ = 72 = 38,09	37,72 %
H ₁₈ = 18 = 9,52	9,86 „
N ₂ = 28 = 14,87	14,77 „
Cl ₂ = 71 = 37,52	37,63 „
189 100,00	99,78 %.

Salzsaures 1,6-Diaminohexan ist leicht löslich in Wasser, schwierig in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Mit Kaliumwismuthjodid giebt es einen aus rothen Nadelchen bestehenden Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure eine amorphe, bald krystallinisch werdende Fällung.

Zur Abscheidung der freien Base wird das salzsaure Salz in wenig Wasser im Schütteltrichter gelöst, reichlich mit heissem Chloroform überschichtet und mit festem Kali im Ueberschuss versetzt. Durch Schütteln geht die Base vollständig in das Chloroform über; eine Probe der wässrigen Lösung gab nach dreimaligem Ausschütteln mit Chloroform und Verdünnen mit Wasser mit Benzoylchlorid keinen Niederschlag mehr. Die Lösung der Base in Chloroform wird mit festem Kali getrocknet. Fractionirt man die filtrirte Flüssigkeit bei gewöhnlichem Druck, so geht nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels die Base theilweise unzersetzt bei 196° über. Die höher siedenden Antheile riechen stark nach Ammoniak. Diaminohexan destillirt unter 20 Mm. Druck bei 100°.

I. 0,1338 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3077 Grm. CO₂ und 0,16875 Grm. H₂O, entsprechend 0,0839 Grm. C und 0,01875 Grm. H.

II. 0,2815 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6403 Grm. CO₂ und 0,3407 Grm. H₂O, entsprechend 0,1746 Grm. C und 0,03784 Grm. H.

Berechnet für C₆H₁₆N₂:

Gefunden:

	I.	II.
C ₆ = 72 = 62,06	62,70	62,02 %
H ₁₆ = 16 = 13,79	14,01	13,44 „.

1,6-Diaminohexan bildet farblose, seideglänzende Krystallblätter, welche bei 42° schmelzen, sich leicht in Wasser und Chloroform, etwas in Aether und Benzol lösen. Aus der Luft zieht die Base begierig Kohlensäure und Wasser an; erstere so stark, dass man beim Abdampfen ihrer Chloroformlösung auf einem Uhrglas immer das kohlensaure Salz erhält. Die Molekulargewichtsbestimmungen gaben bisher nur annähernde Werthe.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung in 24,2 Grm. Benzol.

Menge der Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Benzols	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung des Gefrierpunktes
0,0728	0,3	2,97	2,86	0,11
0,1433	0,589	2,97	2,75	0,22

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
M = 116	134	131,8

Molekulargewichtsbestimmung nach Hofmann im Anilindampf.

0,0412 Grm. gaben bei 192 Mm. und 182° 61,65 Ccm.

Berechnet:	Gefunden:
M = 116	98,83.

(1,6)-Diaminohexan giebt mit Jodjodkaliumlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, den man aus kaltem Alkohol durch Verdunsten in braunen Nadeln erhält, welche sich rasch zersetzen.

Die von Hrn. Dr. H. Hildebrandt auf gütige Veranlassung von Herrn Dr. Duisburg im Physiologischen Institut der Farbenfabriken in Elberfeld ausgeführte physiologische Untersuchung des 1,6-Diaminohexans ergab Folgendes:

„Die stark hygroskopische Substanz hat die Eigenschaft, Harnsäure zu lösen.

Versuche über ihre Giftigkeit.

1. Kleines Kaninchen (600 Grm.); Injection von 0,2 Grm. subcutan. Nach 2½ Stunden Tod unter Krämpfen. Bei der Section zeigt sich die Umgebung der Injectionsstelle stark entzündet und mit Flüssigkeit durchtränkt.

2. Kaninchen (800 Grm.) erhält 0,8 Grm. Substanz in 20 Ccm. Wasser in den Magen mittelst Schlundsonde; keine acuten Erscheinungen. Nächsten Morgen todt; Magen stark hyperämisch, ebenso der obere Theil des Dünndarms. Auch die Nieren zeigen Stauung.

3. Kaninchen (1000 Grm.) erhält 0,5 Grm. innerlich, gelöst in 40 Ccm. Wasser; bleibt gesund, keine abnormen Erscheinungen.

4. Hund (7 Kilo) erhält 1 Grm. Substanz in einer Gelatine kapsel in Fleisch eingehüllt. Normales Verhalten. Der 3 Stunden nach der Einnahme gelassene, alkalisch reagirende Harn wird auf die Fähigkeit, Harnsäure zu lösen, geprüft. 20 Ccm. lösen 0,05 Grm. Harnsäure. Es ist daher die Substanz unverändert in den Harn übergegangen. Diese Fähigkeit, bei Gegenwart von Harn noch Harnsäure zu lösen, erinnert an die analoge des Urotropins.

Das Produkt wirkt local schädigend, wenn es in starker Concentration applicirt wird. Die Entzündung reicht beim Kaninchen aus, um den Tod herbeizuführen. Die widerstandsfähige Schleimhaut des Hundemagens verträgt den Reiz anscheinend leichter.

Der Anwendung am Menschen in kleinen Dosen (0,5–1 Grm.) steht nichts im Wege. Die Wirkung dürfte der des Piperazins und Urotropins entsprechen.“

Quecksilberchloriddoppelsalz,

Fällt man die Lösung der freien Base in Wasser mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung, so fällt die Verbindung als in reinem Wasser völlig unlöslicher Niederschlag aus. In Wasser löst sich der Körper unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure beim Erhitzen leicht auf. Aus dieser Lösung krystallisirt das Doppelsalz in zolllangen, lancettförmigen Blättern. Ueberschüssige Salzsäure verhindert die Krystallisation. Das Salz schmilzt bei 228° – 230° unter starker Bräunung.

0,3387 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 6,7 Ccm. N bei 20° und 764 Mm., entsprechend 0,0077 Grm. N.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{HgCl}_2$:	Gefunden:
N ₂ = 28 = 2,20	2,27 %.

Pikrinsaures 1,6-Diaminohexan,

Neutralisirt man die concentrirte wässrige Lösung der Base mit einer halb gesättigten Lösung von Pikrinsäure, wobei ein kleiner Ueberschuss nichts schadet, so krystallisirt nach schwachem Eindunsten das Pikrat in centimeterlangen, schönen gelben Prismen aus, welche sich etwas über 200° unter Zersetzung bräunen.

0,1266 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,4 Ccm. N bei 21° und 757,5 Mm., entsprechend 0,02428 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_{14}$:	Gefunden:
N ₈ = 112 = 19,51	19,17 %.

Oxalsaures 1,6-Diaminohexan,

Eine concentrirte ätherische oder alkoholische Lösung von Oxalsäure setzt man zu einer alkoholischen Auflösung der freien Base. Das oxalsaure Salz fällt in weissen Flocken aus. Die Substanz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, welche bei 168° unter Gasentwicklung schmelzen.

I. 0,1483 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2092 Grm. CO₂ und 0,0961 Grm. H₂O, entsprechend 0,05705 Grm. C und 0,0107 Grm. H.

0,1782 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,5 Ccm. N bei 23° und 768 Mm., entsprechend 0,0165 Grm. N.

II. 0,1818 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,7 Ccm. N bei 25° und 762 Mm., entsprechend 0,01644 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{22}N_2O_8$:	Gefunden:	
	I.	II.
$C_{10} = 120 = 38,21$	38,46	—
$H_{22} = 22 = 7,01$	7,22	—
$N_2 = 28 = 8,92$	9,27	9,04 %
$O_8 = 144 = 45,86$	45,05	—
M = 314 100,00	100,00 %.	

Platindoppelsalz des 1,6-Diaminohexans,

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Diaminohexans mit reichlich Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz der Base in orangefarbenen glänzenden Blättern aus, die aus viel Wasser in kurzen, zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisiren. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Salz zwischen 222° und 224°.

0,16983 Grm. gaben geglüht 0,06243 Grm. Pt.

0,2066 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1006 Grm. CO_2 und 0,0658 H_2O , entsprechend 0,0274 Grm. C und 0,0073 Grm. H.

Berechnet für $C_6H_{18}N_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 194 = 37,02	36,87 %
$C_6 = 72 = 13,74$	13,26 „
$H_{18} = 18 = 3,43$	3,53 „

Goldchloriddoppelsalz des 1,6-Diaminohexans,

Versetzt man die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes der Base mit einer concentrirten Lösung von Goldchlorid, so fällt zunächst kein Niederschlag aus. Lässt man jedoch einige Tage im Exsiccator stehen, so krystallisirt das Goldsalz in langen derben Prismen, die gelb und glänzend

210 Curtius u. Clemm: Synthese d. 1,3-Diaminopropans etc.

sind. Schon beim Liegen an der Luft werden die Krystalle matt und im Exsiccator verlieren sie alles Wasser.

0,1498 Grm. wasserfreies Salz gaben gegläht 0,07435 Grm. Au.

Berechnet für $C_6H_{18}N_2Au_2Cl_3$:

$Au_2 = 394 = 49,49$

Gefunden:

49,62 %.

Diacetyl-1,6-diaminohexan,

Diaminohexan wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen, wobei starke Erwärmung eintritt. Nachdem man das Gemisch zur Vervollständigung der Reaction ungefähr eine Stunde lang gekocht hat, wird die entstandene Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid bis 160° abdestillirt. Der Rückstand erstarrt krystallinisch und wird aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet niedliche Nadelchen, die von fast allen Lösungsmitteln, auch von Wasser leicht aufgenommen werden, nicht aber von Ligroin und Benzol. Die Krystalle schmelzen bei 125° bis 126° .

0,0942 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,7 Ccm. N bei 24° und 759,5 Mm., entsprechend 0,01816 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_2$:

$N_2 = 28 = 14,00$

Gefunden:

13,97 %.

Dibenzoyl-1,6-diaminohexan,

Schüttelt man die wässrige Lösung der freien Base oder eines ihrer Salze mit Natronlauge und Benzoylchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach dem Absaugen aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt wird. Die Verbindung besteht aus tafelförmigen farblosen Krystallen, welche bei 157° — 158° schmelzen.

Curtius u. Clemm: Synthese d. 1,3-Diaminopropans etc. 211

0,1574 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4274 Grm. CO₂ und 0,1086 Grm. H₂O, entsprechend 0,1166 Grm. C und 0,0121 Grm. H.

0,1668 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,3 Ccm. N bei 14° und 760 Mm., entsprechend 0,01447 Grm. N.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄ :	Gefunden:
C ₂₀ = 240 = 74,07	74,07 %
H ₂₄ = 24 = 7,40	7,68 „
N ₂ = 28 = 8,65	8,67 „
O ₂ = 32 = 9,88	9,58 „
M = 324 100,00	100,00 %.

Dibenzoyl-1,6-diaminohexan ist in Aether sehr wenig, etwas in Ligroin, ziemlich in heissem Chloroform und Aceton löslich, sehr leicht in Alkohol. Durch Erhitzen im Rohr mit concentrirter Salzsäure entsteht Benzoësäure und salzsaures Diaminohexan.

Versuche, um durch Erhitzen von salzsaurem Diaminohexan zu einem Hexamethylenimin zu gelangen, sind noch nicht abgeschlossen; es wird darüber besonders berichtet werden.

Experimentell abgeschlossen, Kiel, im Sommer 1896.