

Zur Kenntnis der Diamine.

Von

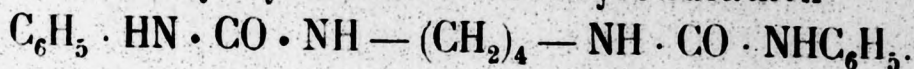
A. Loewy und C. Neuberg.

Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts der Universität Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 10. November 1904.)

Zur Abscheidung der Diamine aus Harn etc. existieren bisher zwei Methoden, die Überführung in die Benzoylverbindung nach v. Udránszky und Baumann¹⁾ und das Verfahren von Brieger und Stadthagen,²⁾ nach dem die Basen zunächst als Quecksilberdoppelsalze gefällt und dann in die Pikrate umgewandelt werden.

Wie in der voraufgehenden Mitteilung angegeben ist, sind wir bei dem Versuch, Lysin und Arginin als Phenylhydantoine abzuscheiden, auf die entsprechenden Harnstoffderivate des Cadaverins und Putrescins gestoßen. Um die Identität dieser bei künstlicher Diaminurie erhaltenen Verbindungen mit den synthetischen Produkten zu prüfen, haben wir letztere dargestellt, da sie unseres Wissens bisher nicht beschrieben sind.

Phenylcyanattetramethyldiamin



0,88 g Tetramethyldiamin werden in 50 ccm absolut trockenem Äther gelöst, resp. suspendiert, und unter Kühlung durch Eis mit 2,5 g Phenylisocyanat, gelöst in 30 ccm Äther, versetzt. Momentan scheidet sich der Harnstoff unter lebhafter Reaktion in quantitativer Ausbeute ab. Nach dem Waschen mit Äther ist die Verbindung rein.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XIII, S. 564 (1889).

²⁾ Berliner klin. Wochenschr., 1889, S. 345.

$C_{18}H_{12}N_4O_2$ berechnet: C = 66,25%; H = 6,75%; N = 17,17%
 gefunden: C = 66,30%; H = 6,83%; N = 17,35%

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 240° (korr.). Sie ist unlöslich in Wasser, Aceton, Benzol, Ligroin, Essigäther, Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol. Von letzterem wird sie in der Siedehitze spurenweise aufgenommen. Sie ist löslich in heißem Nitrobenzol, Anilin und namentlich in warmem Pyridin. Aus letzterem oder einem Gemisch von letzterem mit Aceton kristallisiert sie in prachtvollen zu Garben und Büscheln vereinigten Nadeln, die keinen höheren Schmelzpunkt als das direkte Reaktionsprodukt besitzen.

Phenylcyanat-pentamethyldiamin



entsteht in absolut gleicher Weise aus 1,02 g Pentamethyldiamin und 2,5 g Phenylisocyanat in ätherischer Lösung. Die Ausbeute ist auch hier quantitativ. Die Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 207—209° (korr.) liegt, besitzt unter dem Mikroskop die gleiche Kristallform wie das Putrescinderivat, vielleicht sind die Kristalle im einzelnen etwas kleiner. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der Tetramethylenverbindung höchst ähnlich, nur die Löslichkeit in Pyridin ist eine etwas größere.

$C_{19}H_{24}N_4O_2$ berechnet: C = 67,00%; H = 7,06%; N = 16,47%
 gefunden: C = 66,86%; H = 7,09%; N = 16,60%

In der vorausgegangenen Mitteilung ist gezeigt, wie die Phenylcyanatverbindung mit Vorteil zur Isolierung der Diamine aus dem Harn dienen können. Da Phenylcyanat sich einerseits in wässriger Lösung nicht mit Kohlehydraten vereinigt, das Cystinderivat andererseits sich nicht bei alkalischer Reaktion, sondern erst auf Säurezusatz abscheidet, so ist auf diesem Wege die Trennung der Diamine von den genannten Substanzen leicht zu bewerkstelligen, die bei den alten Verfahren, insbesondere der Benzoatmethode, Schwierigkeiten macht.

Liegen Gemische von Putrescin und Cadaverin vor, so ist eine Trennung beider durch die Phenylharnstoffderivate bis zu einem gewissen Grade ebenfalls möglich. Fügt man zu einer nach dem Abkühlen gerade gesättigten Lösung der trockenen

Phenylcyanatverbindungen in Pyridin wasserfreies Aceton, so fällt momentan das Tetramethylderivat aus, während die Pentamethylenverbindung sich erst bei mehrstündigem Stehen aus dem Filtrat abscheidet. Beide Fraktionen können durch nochmaliges Umkristallisieren dann gereinigt werden.

Die Trennung der Gemische gestaltet sich bei den älteren Verfahren kaum einfacher.

Bei der Darstellung der Phenylcyanatverbindungen in wässriger Lösung haftet diesen natürlich durch Zersetzung des Karbonils entstehender Diphenylharnstoff an, wenn die Additionsprodukte bei alkalischer oder neutraler Reaktion ausfallen. Die Derivate der Diamine sind aber selbst in siedendem Alkohol so schwer löslich, daß sie durch Auskochen mit Alkohol leicht von dieser Beimengung befreit und durch Umkristallisieren völlig gereinigt werden können.

Am Äthylendiamin haben wir weiter festgestellt, daß es zur Ausführung der Reaktion nicht einer weitgetriebenen Reindarstellung der Base durch Behandlung mit Phosphorwolframsäure und Baryt bedarf, sondern daß sich dieselbe auch in salzreicher Lösung vollzieht.

Phenylcyanat-äthylendiamin



entsteht aus 1,33 g Chlorhydrat der Base in wässriger Lösung und einem Überschuß von Lauge (40,0 ccm n-KOH) beim Schütteln mit 2,50 g Phenylcyanat. In kurzer Zeit scheiden sich dichte weiße Knollen des Additionsproduktes aus, das mit Wasser und verdünnter Essigsäure ausgewaschen, mit Alkohol ausgekocht und aus siedendem Pyridin, in welchem es schwerlöslich ist, umkristallisiert wird. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist 263°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Gefunden: N = 18,88%.

Für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ berechnet: N = 18,79%.