

mein leicht löslichen Salzes. Es waren demnach 2 Modificationen Sulfo Säure entstanden, und ist das zuletzt erwähnte Salz jedenfalls mit dem von G. Weiss erhaltenen identisch. Dass dieser Autor bezüglich seiner Annahme der Stellung der Seitenketten in seiner Säure Recht haben kann, ergibt sich schon daraus, wenn man den gegenseitigen Einfluss der in den Kern eingetretenen Reste und deren Wirkung auf das Gesamtverhalten der Substanz in Betracht zieht. Die das lösliche Baryumsalz liefernde Säure ist Hauptprodukt und verdient, da sie noch ganz unbekannt ist, ein eingehenderes Studium. Das neutrale Baryumsalz krystallisirt in durchsichtigen, grossen, in heissem Wasser leichter wie in kaltem löslichen, harten Aggregaten, deren Form sich vielleicht an ausgebildeten Individuen wird bestimmen lassen. Es hält 3 Moleküle Wasser, deren letzter Antheil erst bei 220° entweicht. Das saure Salz ist ebenfalls schwer löslich, es schießt beim Erkalten der mit Salzsäure versetzten heissen Lösung des neutralen Salzes in harten Nadeln an. Die Analyse des bei 200° getrockneten Salzes ergab einen Gehalt von 2 Molekülen Wasser. Das Kupfersalz wurde durch Wechselerzsetzung aus dem Baryumsalz gewonnen, es ist im Wasser ungemein leicht löslich und wird in prächtigen, langen, breiten, blauen Nadeln, welche 3 Moleküle Wasser einschliessen, gewonnen. Der Wassergehalt wurde aus dem Gewichtsverlust, den das Salz bei 130° erfuhr, bestimmt, da es bei 150° geringe Zersetzung gezeigt hatte. Um die Wasserbestimmungen zu controlliren, wurden die lufttrockenen Salze gleichfalls analysirt. Die freie Säure, aus dem Baryumsalz dargestellt, wird nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und im Exsiccator bis zu geeigneter Concentration, in langen, dicken, durchsichtigen Prismen erhalten. Andere Salze dieser und auch der Weiss'schen Säure, sowie Aether, habe ich einstweilen wegen Mangel an Zeit nicht dargestellt, werde aber nicht ermangeln dies in aller Kürze nachzuholen. Desgleichen konnte ich mit beiden Säuren die oben erwähnten Reactionen noch nicht durchführen, hoffe aber auch hierüber in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.

**510. O. Wallach und A. Boehringer: Methode zur Darstellung sauerstofffreier Basen.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 21. December.)

Nachdem der Eine von uns nachgewiesen hatte <sup>1)</sup>, dass bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Diäthyloxamid eine starke,

<sup>1)</sup> O. Wallach, diese Ber. VII, 326.

wohl charakterisirte Base von der Formel  $C_6 H_9 Cl N_2$  entsteht, bot der Versuch, die Homologen dieser bemerkenswerthen Verbindung darzustellen, grosses Interesse.

Von zwei verschiedenen Richtungen aus konnte zu Erreichung dieses Zieles zunächst der experimentelle Weg eingeschlagen werden. Man kann einerseits in der Reihe der Oxalsäure bleiben und nur die mit dieser in Verbindung getretenen Basen variiren, man kann andererseits auch an Stelle der Oxalsäure mit anderen homologen Säuren die entsprechenden Versuche ausführen.

Wir haben zunächst den ersten Weg gewählt und das Dimethyloxamid der Reaction mit fünffach Chlorphosphor unterworfen.

Wir stellten uns anfangs Dimethyloxamid und Diäthyloxamid durch Einleiten von gasförmigem Methylamin, respective Aethylamin, in trocknen Oxaläther dar. Bei dieser Art der Operation lässt indess die Ausbeute stets sehr zu wünschen übrig. Ein sehr gutes Resultat wird aber erreicht, wenn man starke wässrige Lösungen der Basen direct mit der äquivalenten Menge Oxaläther vermischt. Es findet dabei heftige Erwärmung der Masse statt und nach dem Erkalten erstarrt letztere vollständig zu einem dicken, aus den entsprechenden Oxamiden bestehenden Brei von feinen Nadeln, welche durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden.

So dargestelltes Dimethyloxamid besteht aus schönen, blendend weissen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und schon bei der Temperatur des Wasserbades sublimiren. Uebrigens hat Wurtz <sup>1)</sup> diesen Körper schon unter Händen gehabt und kurz beschrieben.

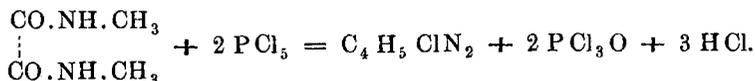
#### Chloroxalmethylin. $C_4 H_5 Cl N_2$ .

Fünffach Chlorphosphor wirkt in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen, auf Dimethyloxamid ein, während der Reaction entweicht viel Salzsäure und der Vorgang gestaltet sich ganz wie es beim Diäthyloxamid beschrieben worden ist. Hat man das gebildete Phosphoroxychlorid entfernt, so hinterbleibt auch hier das salzsaure Salz einer Base, die durch Alkalien in Freiheit gesetzt werden kann. Aus der so entstehenden alkalischen Flüssigkeit die neue Verbindung abzusondern hielt, aus verschiedenen Gründen, anfangs sehr schwer, es ist uns indess jetzt gelungen ein — anderen Orts zu veröffentlichendes — Verfahren ausfindig zu machen, welches gestattet, die Base leicht sehr rein zu gewinnen und die Ausbeute zu einer äusserst befriedigenden zu gestalten.

Die neue Base nennen wir, nach Massgabe der früher aufge-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVI, 317.

stellten Nomenclatur <sup>1)</sup> Monochloroxalmethylin. Sie entsteht gemäss der Gleichung:



Bei unverkennbarer Aehnlichkeit, welche das Chloroxalmethylin mit dem früher beschriebenen Aethylin zeigt, hat es doch in den physikalischen Eigenschaften bemerkenswerthe Unterschiede aufzuweisen.

Das Chloroxalmethylin ist eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit, siedet constant bei 204—205<sup>o</sup>, hat einen widerlich süßlichen, dabei aber dem Oxaläthylin ähnlichen Geruch und unterscheidet sich von jener Base namentlich dadurch, dass es in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar ist.

Das salzsaure Salz bildet sehr lösliche Krystalle.

Der mit Silbernitrat und wässriger Base entstehende Niederschlag der Silberdoppelverbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen Tafeln. Es können mehrere, verschiedene Silbersalze erhalten werden.

Die Jodmethylverbindung  $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{ClN}_2 \cdot \text{CH}_3 \text{J}$  besteht aus weissen, lichtbeständigen Nadeln. Sie ist sehr löslich in Wasser und KOH (viel löslicher als das Chloroxaläthylin-Jodmethyl), schwerer löslich in Alkohol, aus dem sie am besten umkrystallisirt wird. Jod wird, in alkoholischer Lösung mit der Jodmethylverbindung vermischt, aufgenommen und erzeugt ein in prachtvoll tiefrothen Nadeln krystallisirendes Polyjodid. Ebenso addirt sich Brom: es entstehen schön gelbe Blätter.

Das sonstige Verhalten des freien Chloroxalmethylin und seiner wässrigen Lösung gegen Reagentien ist dem des Chloroxaläthylin so ähnlich (vergl. diese Ber. VII, S. 329), dass wir hier nicht näher auf dasselbe eingehen wollen.

Schon nach den bis jetzt mitgetheilten Versuchen kann es nun als bewiesen gelten, dass Basen von der allgemeinen Formel  $\text{C}_n \text{H}_{2n-3} \text{ClN}_2$  sich in der Oxalsäurereihe beliebig darstellen lassen.

Ueber die Ausdehnung, welche der Reaction nach anderen Richtungen gegeben werden kann, soll demnächst Mittheilung gemacht werden.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, 327.