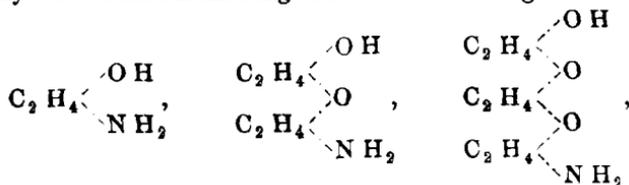


Mittheilungen.

56. H. F. Morley: Ueber methylirte Dioxäthylenamine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXVI.)

Vor 20 Jahren erhielt Wurtz ¹⁾ durch die Einwirkung von Aethylenoxyd auf Ammoniaklösung die drei Verbindungen:



welche er beziehungsweise als Mon-, Di- resp. Trioxäthylenamin bezeichnete; auch bei Anwendung des Aethylenchlorhydrins gelang es ihm die zwei erstgenannten Verbindungen darzustellen. Endlich zeigte er, dass man, von dem dritten Körper ausgehend, mit Hilfe des Chlorhydrins zum Tetr-, Pent- und sogar Heptoxäthylenamin gelangen kann.

Schon damals verglich Strecker ²⁾ das Cholin mit diesen Basen, jedoch erst fünf Jahre später zeigte Baeyer ³⁾, dass das Neurin Trimethyloxäthylammoniumhydrat sein muss, welche Ansicht bald darauf von Wurtz ⁴⁾ durch die Synthesen aus Trimethylamin und Aethylenchlorhydrin beziehungsweise Aethylenoxyd bestätigt wurde. Zu derselben Zeit wies Dybkowsky ⁵⁾ nach, dass Neurin mit dem Cholin identisch sei. Wurtz hat ferner die entsprechende Aethylverbindung aus Triäthylamin und Aethylenoxyd und das dem Neurin isomere Monoxamylenamin dargestellt ⁶⁾. Es sind dies sämmtliche bis jetzt bekannte Oxäthylenamine, welche der Fettreihe ⁷⁾ angehören; bisher hat noch Niemand versucht, die fehlenden Zwischenglieder darzustellen, dieser Umstand hat mich veranlasst, die Einwirkung von Mono- und Dimethylamin auf Chlorhydrin zu studiren.

Monomethyldioxäthylenamin.

Es wurden 17 g Chlorhydrin (nach Carius aus Chlorschwefel und Glycol bereitet; die Ausbeute betrug etwas über 50 pCt.) mit einer überschüssigen Methylaminlösung mehrere Stunden in geschlossenen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 114, 51; 121, 226.

²⁾ Compt. rend. 52, 1270.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 306; 142, 322.

⁴⁾ Ebendas. Suppl. VI, 116, 197.

⁵⁾ Journ. f. pr. Chem. C, 191.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 88.

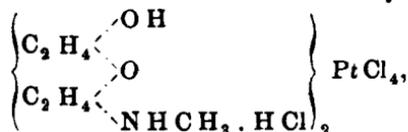
⁷⁾ Oxäthenanilin, Oxäthentoluidin u. s. w. hat Demole kennen gelehrt: diese Berichte VII, 1024; VIII, 635.

Röhren auf 100° erhitzt. Um das gebildete chlorwasserstoffsäure Methylamin zu entfernen, wurde der Röhreninhalt mit Silberoxyd gekocht bis kein Methylamin mehr entwich; ich versetzte alsdann mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction und verdampfte die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade.

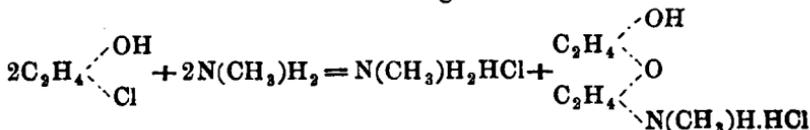
Es hinterblieb ein Syrup, welcher durchaus nicht krystallisiren wollte. Beim Wiederauflösen in Wasser schied sich etwas Silberchlorid aus; nach dem Entfernen desselben erwies sich die Lösung als vollständig silberfrei und wurde wieder zur Trockne eingedampft. Der Syrup wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid gefällt. Der öartige Niederschlag, welcher allmählig erstarrte, wurde in Wasser gelöst und theilweise durch Alkohol gefällt; nach Entfernung der zunächst entstandenen, öligen Fällung setzte ich unter Umrühren allmählig Alkohol zu und erhielt auf diese Weise eine Menge kleiner Krystalle. Diese wurden nochmals in Wasser gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Alkohol versetzt, worauf prachtvolle, orangerothe Prismen anschossen, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{28}N_2O_4PtCl_6$	Gefunden
Pt	30.31 pCt.	30.15 pCt.
C	18.46 -	18.82 -
H	4.31 -	4.65 -
N	4.31 -	4.34 -

Der Körper ist also das Platinsalz des Methylidioxäthylenamins:



und die Reaction verläuft offenbar folgendermaassen:



Der erwähnte ölige Niederschlag wurde nach und nach fest, schmolz aber immerhin unterhalb 100°. Er enthält 29.89 pCt. Platin, wonach er wesentlich aus derselben Verbindung besteht.

Dimethylidioxäthylenamin.

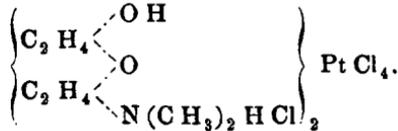
20 g Chlorhydrin wurden mit Dimethylaminlösung auf 100° erhitzt; die resultirende Flüssigkeit wurde in ähnlicher Weise mit Silberoxyd behandelt. Das salzsaure Salz der neuen Base ist ebenfalls ein dicker Syrup, aus dessen alkoholischer Lösung durch Platinchlorid ein starrea

Platinsalz ausgefällt wird, welches sich aus heissem, verdünnten Alkohol in kleinen, gelben Krystallen ausscheidet.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_{22}N_2O_4PtCl_6$	Gefunden
Pt	29.05 pCt.	28.71 pCt.
C	21.24 -	20.99 -
H	4.72 -	4.95 -
N	4.13 -	4.42 -

Der Körper ist also Dimethyldioxäthylenchloroplatinat:

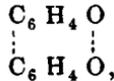


57. G. Magatti: Ueber die Oxydation substituierter Phenole.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXVII.]

(Eingegangen am 12. Januar 1880; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gelegentlich meiner Mittheilung über die Aethylenäther der Pyrogallussäure ¹⁾ führte ich an, dass ich durch die Oxydation des Paradienols einen Körper von der Zusammensetzung:



also das einfachste Cediret erwartete.

Schon damals erwähnte ich, dass durch die Oxydation des genannten Diphenols eine braune, amorphe Substanz entsteht, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe auflöst. Jedoch war es mir nicht möglich, den Körper in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, auch zeigte es sich, dass die Oxydationsmittel nicht immer dieselbe Wirkung hatten: so zum Beispiel wirkt Kaliumbichromat auf eine kalte Lösung von Diphenol in Eisessig anders als auf eine warme; im ersteren Falle entsteht die oben erwähnte Substanz, im zweiten ein ebenfalls amorpher, brauner Körper, der indess von concentrirter Schwefelsäure nicht gelöst, sondern geschwärzt wird. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium giebt eine alkoholische Lösung von Diphenol einen amorphen, violetten Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe auflöst. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels verwandelt die violette Substanz in einen gelben, eben-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1860.