

Dass die Umsetzung des Anilinsalzes in Amidinsalz nicht immer vollständig sein wird, andererseits dass das Amidin selbst leicht wird Anilin abspalten können, liegt auf der Hand.

140. O. Wallach und G. Stricker: Ueber Oxaläthylin und Chloroxalallylin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Die letzten Notizen über Choroxaläthylin, die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylloxamid entstehende Base $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2$, hat der Eine von uns mit Fr. Oppenheim veröffentlicht¹⁾. Es wurden damals die Bromsubstitutions- und -additionsprodukte derselben beschrieben und das durch Einwirkung von Natrium auf die Base entstehende Dioxaläthylin, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4$.

Uns haben nun seit längerer Zeit vorzugsweise Versuche beschäftigt, welche dahin zielten, das Chlor des $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2$ durch Wasserstoff zu ersetzen, d. h. zum Oxaläthylin $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ zu gelangen.

Auf die ungemein feste Bindung des Chloratoms im Chloroxaläthylin ist früher schon hingewiesen worden. Es zeigt sich, dass wochenlange Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung der Base kaum Spuren von Chlor zu eliminiren vermag. Eben so wenig gelangten wir zum Ziel als wir die Verbindung mit metallischem Magnesium und metallischem Aluminium bei Gegenwart von Alkohol behandelten, als wir aber metallisches Natrium in eine alkoholische Lösung derselben eintrugen, konnten wir zum ersten Mal constatiren, dass unsere Ansicht erreicht sei: während der in diesem Fall heftig erfolgenden Wasserstoffentwicklung, scheidet sich in grossen Mengen Natriumchlorid aus. Die Reaktion führt aber nicht schnell und in einem Schritt zur vollständigen Entchlorung, vielmehr scheint die Chlorentziehung in Flüssigkeiten, die sehr stark alkalisch geworden sind, nur langsam von statten zu gehen, man muss daher das Gemenge chlorfreier und chlorhaltiger Base dem alkalischen Reaktionsprodukt in geeigneter Weise entziehen, es nochmals mit Natrium behandeln u. s. w. — Bequemer und schneller gelangten wir zum Ziel als wir

¹⁾ Diese Berichte X, 1193.

Jodphosphonium oder auch nur amorphen Phosphor auf jodwasserstoffsäures Chloroxaläthylin reagiren liessen.¹⁾)

Jodwasserstoffsäures Chloroxaläthylin, $C_6H_9ClN_2 \cdot HJ + H_2O$, ist eine in ganz prachvollen, zollgrossen, durchsichtigen, dicken Prismen anschliessendes Salz. Im Wasserbad erhitzt, schmilzt es erst in seinem Krystallwasser und verliert dasselbe dann vollkommen. Das wasserfreie Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen, schwach braun gefärbten, hygroskopischen Masse. Nachdem diese Verbindung in zugeschmolzenen Röhren mit den genannten Agentien behandelt war, wurde das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und nach dem Abdestilliren des Chloroforms die rückbleibende Flüssigkeit rectificirt. Es ging reichliche Ausbeute an einer öligen, hochsiedenden Base über, welche in vieler Hinsicht so grosse Aehnlichkeit mit Chloroxaläthylin hatte, dass man geneigt sein konnte sie für dies Produkt zu halten, indess die Analyse ergab u. a.:

$C = 65.17$ pCt.; $H = 9.05$ pCt.; $N = 25.26$ pCt.,

während $C_6H_{10}N_2$ verlangt:

$C = 65.45$ pCt.; $H = 9.09$ pCt.; $N = 25.45$ pCt.

somit lag vor das

Oxaläthylin, $C_6H_{10}N_2$, eine dicke, ölige, ganz wasserhelle Flüssigkeit von stark narkotischem Geruch, welche völlig constant bei $212-213^{\circ}$ siedet, also nur um 4° niedriger als ihr Chlorsubstitutionsprodukt $C_6H_9ClN_2$. — Das Oxaläthylin ist leichter als Wasser; spec. Gew. etwa = 0.9820, mit der Mohr'schen Wage bestimmt. (spec. Gew. des $C_6H_9ClN_2 = 1.142^{\circ}$); mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ($C_6H_9ClN_2$ ziemlich schwer löslich in Wasser); die wässrige Lösung hat stark basische Eigenschaften und fällt Metallsalze u. a.: Mercuronitrat: grau; Mercurichlorid: weiss; Mercuricyanid: weiss, schön krystallinisch; Kupfersulfat: blau, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss der Base; Kobaltnitrat: schön violett; Ferrichlorid: braun; u. s. w.

Auffallen muss es, dass diese starke Base, welche zwei Atome Stickstoff enthält, unter gewöhnlichen Bedingungen jedenfalls nur einsäurig ist.

Das Chlorhydrat hat die Formel $C_6H_{10}N_2 \cdot HCl$, und ist im trocknen Zustand zerfliesslich, schmelzbar (erstarrt nach dem Schmelzen zu einer schönen, krystallinischen Masse), sublimirbar. (Berechnet: 24.23 pCt. Cl; Gefunden: 24.29 pCt. Cl.)

Das Platindoppelsalz, $(C_6H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist rothgelb, löslich in heissem Wasser und daraus gut krystallisirbar. Seine

¹⁾ Beiläufig sei bemerkt, dass diese Versuche begonnen wurden, ehe wir von den die Entchlorung des Chlorchinolius betreffenden Arbeiten des Hrn. Baeyer Kenntniss hatten.

Zusammensetzung wurde durch die analytische Bestimmung aller Bestandtheile festgestellt.

Das Silbersalz, $(C_6H_{10}N_2)_2NO_3Ag$, fällt beim directen Vermischen wässriger Lösungen der Base mit Silbernitrat schön krystallinisch aus; es ist löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in weissen Nadeln. (Gef. Ag = 27.43 pCt., Berechn. 27.69 pCt.)

Das Nitrat krystallisirt in schönen, durchsichtigen Nadeln, ist aber sehr zerfliesslich. Zerfliesslich ist auch das jodwasserstoffsaurer Salz, sehr löslich das Golddoppelsalz.

Besonders schön krystallisirt das Doppelsalz der salzsauren Base mit Cadmiumchlorid. Die Verbindung ist luftbeständig und der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Chlorzinkverbindung ähnlich.

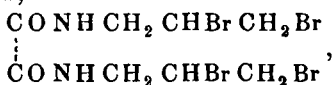
Gelegentlich unserer sonstigen Studien über Chloroxaläthylin haben wir eine Beobachtung gemacht, die wir auch schon jetzt mittheilen möchten. Während das Chloroxaläthylin mit Petroleumäther in jedem Verhältniss mischbar ist, tritt gleichzeitig mit jenem ab und zu eine Base auf, welche in Petroleumäther ganz unlöslich ist. Wir sind dieser Beobachtung nachgegangen und haben gefunden, dass von dieser unlöslichen Base regelmässig kleine Mengen gebildet werden, wenn man Chloroxaläthylin über festem Aetzkali destillirt und zwar befindet sie sich in den letzten Antheilen, die bei der Destillation übergehen. In das Platinsalz verwandelt, gab sie für Platin Zahlen, welche mit den für Chloroxaläthylinplatinsalz verlangten genau stimmten, und als eine grössere Menge in das Chlorhydrat verwandelt und die Base mit Alkali wieder in Freiheit gesetzt war, ergab sich, dass das Produkt sich nun wieder vollkommen in Petroleumäther löste, danach scheint es beinahe, als habe man es hier mit einer anderen Modification des Chloroxaläthylins zu thun, doch wird eine (nicht grade leichte) Beschaffung grösserer Mengen nöthig sein, um definitiv darüber entscheiden zu können. — In der Reihe der Oxalbasen haben die Glieder mit dichter Kohlenstoffverbindung und längerer Kohlenstoffkette ein besonders grosses Interesse. Wir versuchten daher die Darstellung einer Allylverbindung.

Allylamin wirkt energisch auf Oxaläther ein und es entsteht in Form schöner weisser, in heissem Wasser löslicher Krystallblättchen das Diallyloxamid. Die Verbindung schmilzt bei 154° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 274° . Sie reagirt nicht so leicht mit Chlorphosphor wie die gesättigten Oxamide, namentlich die Salzsäureabspaltung, welche vom Imidchlorid zur Base führt, tritt nicht freiwillig ein, sondern verlangt eine ziemlich beträchtliche Erhöhung der Temperatur. Es mag das mit einer Veranlassung sein zur Bildung der störenden Harzmassen, die bei der Reaction entstehen. Die Base

wurde wie gewöhnlich durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Salzlösung mit Chloroform gewonnen. Der Versuch, sie durch directe Destillation von den beigemengten, starken Verunreinigungen zu befreien, erwies sich als unausführbar, da die Base beim Erhitzen ganz plötzlich sich in eine pechartige Masse zersetzt.

Wir haben uns deshalb vorläufig damit begnügt, das Platinsalz der Base zu bereiten (was beiläufig auch nicht ohne weiteres rein zu erhalten ist), und durch dessen Analyse die Existenz des Chloroxallylins, $C_8H_9ClN_2$, erwiesen, dessen Entchlorungsprodukt, $C_8H_{10}N_2$, wie man leicht sieht, seiner empirischen Formel nach ein Homologes des Nicotins ist.

Schliesslich möchten wir bemerken, dass das Diallyloxamid, in Chloroform gelöst und mit der entsprechenden Menge Brom versetzt, in ein Tetrabromid,



übergeführt werden kann. Diese Verbindung ist weiss, unlöslich in Chloroform und den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, lässt sich aber aus heissem Eisessig umkrystallisiren. Oberhalb 220° zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen. Auch mit Chlorphosphor gelang es uns nicht, sie ohne Zersetzung in Reaction zu bringen.

141. O. Wallach und Ernst Schulze: Ueber Basen der Oxalsäurereihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Die Versuche, welche wir bisher ausgeführt haben und in Begriff sind weiter fortzusetzen, erstrecken sich vorzugsweise darauf, die Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte der Basen der Oxalsäurereihe zu studiren. Besonders beabsichtigen wir dabei die höheren, bis jetzt noch unbekanntes Glieder der Reihe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und da diese wegen der Schwierigkeit das nöthige Ausgangsmaterial zu beschaffen, voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen wird, so theilen wir die bisher gewonnenen Resultate vorläufig mit.

Chloroxaläthylin. Wird diese Base mit etwa 10 Th. concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so beginnt sie sich bei etwa 220° zu zersetzen, alles Chlor entweicht als Salzsäure und, ohne dass Verkohlungen eintritt, scheint das Molekül $C_6H_9ClN_2$ vollkommene Spaltung zu erleiden. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Monoäthylloxamid und eine bei $111-112^\circ$ schmelzende, schon bei der