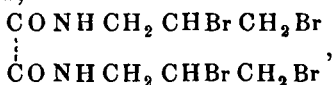


wurde wie gewöhnlich durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Salzlösung mit Chloroform gewonnen. Der Versuch, sie durch directe Destillation von den beigemengten, starken Verunreinigungen zu befreien, erwies sich als unausführbar, da die Base beim Erhitzen ganz plötzlich sich in eine pechartige Masse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

Temperatur des Wasserbades sublimirende, noch nicht näher untersuchte Säure.

Mit Chlorzink giebt Chloroxaläthylin ein ungemein lösliches Doppelsalz der Formel $[C_6H_9ClN_2 \cdot HCl]_2 ZnCl_2$. Dieses Salz wurde, mit dem mehrfachen seines Gewichts an Aetzkalk gemengt, der trocknen Destillation unterworfen. Bei der Destillation entwichen reichliche Mengen von Ammoniak und in Wasser unlösliche, brennbare Gase. Das übergegangene, flüssige Destillat roch nach Ammoniak und Pyridinbasen. Es enthielt noch unverändertes Chloroxaläthylin und eine Verbindung, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Kienspahn intensiv roth färbte. Man wird daraus das Entstehen von Pyrrol aus dem Chloroxaläthylin folgern dürfen, es sei denn, dass eine neue Base entstanden ist, welche jene so charakteristische Eigenschaft des Pyrrols theilt. Versuche in grösserem Maassstabe werden darüber sichere Auskunft geben.

Oxaläthylin. Diese Base verbindet sich mit explosionsartiger Heftigkeit mit Jodmethyl, so dass man bei Verarbeitung einiger Mengen beide Substanzen vor dem Vermischen mit Aether oder Alkohol verdünnen muss. Das entstehende Additionsprodukt hat die Formel $C_6H_{10}N_2 \cdot CH_3J$ und bildet schöne, weisse Krystalle, welche zerfliesslich und auch in Alkohol sehr löslich sind. Das Produkt zeigt die Eigenthümlichkeit, dass es aus seiner wässrigen Lösung selbst durch verdünnte Natronlauge als eigenthümlich basisch riechendes, in Salzsäure sehr leicht lösliches Oel gefällt wird, und dann schwer wieder erstarrt. Dies Verhalten machte uns im ersten Augenblicke glauben, dass wir es mit dem jodwasserstoffsäuren Salz einer neuen, methylirten Base zu thun hätten, es war jedoch leicht nachzuweisen, dass jenes durch Alkali abgeschiedene Oel durch Silbernitrat fällbares Jod enthielt und nach einiger Zeit wieder zu dem ursprünglichen Produkt erstarrte: mithin ist das Oxaläthylin, wie das Chloroxaläthylin, eine tertiäre Base. Mit einem Molekül Jod vereinigt sich das $C_6H_{10}N_2 \cdot CH_3J$ zu einem in dunklen, schön grün schillernden Nadeln krystallisirenden Polyjodid.

Brom wird vom Oxaläthylin mit grosser Energie absorbirt, sei es, dass man das Halogen der ätherischen oder wässrigen Lösung der freien Base, sei es, dass man es der wässrigen Lösung der Salze bietet. Fügt man in eine Lösung des Sulfats nach und nach 1 Molekül Brom, so verschwindet das letztere sofort und aus der Lösung scheidet sich gleichzeitig ein röthlich gefärbtes Oel aus. Durch Schütteln dieses Produkts mit Alkalien erhält man eine in Wasser unlösliche, gebromte Base.

Mit Chlorzink vereinigt sich das Oxaläthylinchlorhydrat zu der Doppelverbindung $[C_6H_{10}N_2 \cdot HCl]_2 ZnCl_2$, es sind das wasserfreie, bei $159 - 160^\circ$ schmelzende, in Wasser leicht lösliche, luftbeständige

Prismen von einer Krystallisationsfähigkeit und Schönheit der Ausbildung, wie es bei organischen Substanzen zur Seltenheit gehört. Ein Vorversuch deutet darauf hin, dass die Zersetzung dieser Verbindung beim Erhitzen mit Aetzkalk ähnlich verläuft wie bei der gechlorten Base.

Chloroxalpropylin, $C_8H_{13}ClN_2$. Diese Base wurde ganz wie das entsprechende Aethylin aus Diproxyloxamid (Schmelzp. 162°) dargestellt. Die freie Base ist schwer löslich in Wasser, riecht sehr narkotisch und siedet bei 235° (uncorr.). Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln, das Platinsalz, $[C_8H_{13}ClN_2 \cdot HCl]_2 PtCl_4$, in derben, gelben Krystallen.

Chloroxalamylin, $C_{12}H_{21}ClN_2$, aus Biisoamyloxamid (Schmelzpunkt $128-129^\circ$) ist eine zwischen $265-270^\circ$ siedende Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig; das gut krystallisirende, salzsaure Salz ist weniger löslich, als das der niederen Homologen.

Je mehr der Kohlenstoffgehalt der gechlorten Oxalbasen wächst, einer desto höheren Temperatur bedarf es, um ihre Bildung aus den zugehörigen Imidchloriden zu vollziehen.

142. O. Wallach und Iwan Kamenski: Ueber die Entstehung von Basen aus substituirten Säureamiden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Es ist nunmehr in zahlreichen Fällen nachgewiesen worden, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Säureamide Basen entstehen können, es lässt sich aber bis jetzt nicht mit Bestimmtheit angeben, welche Bedingungen erforderlich sind, damit eine Basenbildung überhaupt stattfindet, welche Verhältnisse diese Bildung besonders begünstigen und wie die Bildung erfolgt. Durch das Folgende beabsichtigen wir einen Beitrag zur Lösung dieser Frage zu liefern.

Wir haben für unsere Versuche zunächst eine möglichst einfache, einbasische Säure gewählt, die Essigsäure.

Acetäthylamid, $CH_3CONHC_2H_5$, giebt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid, wie durch frühere Versuche dargethan worden ist¹⁾, eine Base $C_8H_{15}ClN_2$, welche beim Freimachen aus ihren Salzen in das Amidin $C_6H_{14}N_2$ und Essigsäure zerfällt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 108.