

Baryum). Vermischt man die Ricinsäure mit nahezu dem doppelten Gewichte reiner Salpetersäure, so tritt ganz von selbst nach wenigen Augenblicken unter starker Temperaturerhöhung, welche gute Abkühlung erforderlich macht, eine lebhaftere Reaction ein. Nach deren Aufhören wurde, zuletzt auf ca. 50° erhitzt. Als Oxydationsproducte hatten sich namentlich Normalheptylsäure und eine bei 100 bis 107° schmelzende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure gebildet. Das Verhalten der Isoricinsäure stimmt in dieser Beziehung also völlig mit demjenigen den beiden obigen Säuren überein. Brom wird von der hochschmelzenden Ricinsäure anfänglich ohne Einwirkung aufgesaugt; nach kurzer Zeit erfolgt indessen, wie bei den zwei anderen Säuren lebhaftere Einwirkung. Auch Kalihydrat wirkt in ähnlicher Weise auf die Ricinsäure ein, wie dieses bei der Ricinolein- und Ricinelaidsäure der Fall ist.

Die Untersuchung dieser Säuren wird fortgesetzt.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

504. Peter Griess und George Harrow: Zur Kenntniss des Hexamethylentetramins.

(Eingegangen am 15. August.)

Zur Ausführung verschiedener Versuche, deren nähere Erwähnung hier unterlassen werden kann, bedurften wir einer grösseren Menge von Formaldehyd, das wir uns nach der bekannten Vorschrift von Loew¹⁾ dargestellt haben. Da diese Versuche keine günstigen Resultate ergeben wollten, so haben wir unseren noch übrigen Vorrath von Formaldehyd in das Hexamethylentetramin von Butlerow, $C_6H_{12}N_4$, übergeführt, um das Verhalten dieser, verhältnissmässig noch sehr wenig untersuchten Base, gegen einige Reagentien etwas genauer zu studiren.

I. Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylentetramin.

Setzt man zu einer concentrirten, nicht zuviel überschüssige Salpetersäure enthaltenden, wässrigen Lösung dieser Base, unter Eisabkühlung, nach und nach wässriges salpetrigsaures Natron, so findet sofort ein lebhaftes Aufschäumen der Flüssigkeit statt, und nach

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 322.

kurzer Zeit beginnen sich daraus weisse, nadelförmige Krystalle einer neuen Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_6O_2$ abzuscheiden. Vielleicht noch zweckmässiger ist es, bei dieser Darstellung umgekehrt zu verfahren, nämlich zunächst die Base in wässrigem, salpetrigsaurem Natron aufzulösen und zu dieser Lösung dann erst die passende Menge von verdünnter Salpetersäure hinzuzufügen. In jedem Fall ist es nöthig die Operation zu unterbrechen, sobald ein bleibender Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar ist. Man überlässt nun noch einige Zeit der Ruhe, filtrirt, wäscht die auf dem Filter verbleibenden Krystalle tüchtig mit kaltem Wasser, und reinigt sie dann vollends durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Ihre Analyse lieferte die folgenden Resultate:

I. 0.347 g bei 100° getrocknet gaben 0.4085 g Kohlensäure und 0.1700 g Wasser.

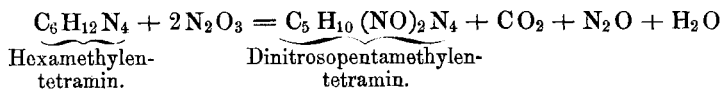
II. 0.339 g gaben 0.403 g Kohlensäure und 0.1678 g Wasser.

I. 0.1255 g bei 110° getrocknet gaben 44.73 ccm Stickstoff von 0° und bei 760 mm Druck.

II. 0.1100 g gaben 39.98 ccm von 0° und bei 760 mm Druck.

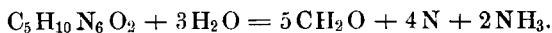
Formel	Berechnet nach der		Gefunden	
	$C_5H_{10}N_6O_2$	$= C_5H_{10}(NO)_2N_4$	I.	II.
C ₅	60	32.26	32.18	32.41 pCt.
H ₁₀	10	5.37	5.44	5.50 »
N ₆	84	45.16	45.87	45.65 »
O ₂	32	17.21	—	— , »
	186	100.00		

Da sich diese neue Verbindung, wie man sieht, in ihrer Zusammensetzung von dem Hexamethylentriamin durch den Mindergehalt von einer Methylengruppe und den Mehrgehalt von 2NO unterscheidet, so möchten wir sie mit dem Namen Dinitrosopentamethylentetramin belegen, ohne damit jedoch eine bestimmte Ansicht über deren Constitution aussprechen zu wollen. Ihre Bildung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Folgendes sind die wichtigsten Eigenschaften des Dinitrosopentamethylentetramins. Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten nahezu vollständig wieder aus, und zwar in gezackten, dicken, nadelförmigen Krystallen von weisser Farbe mit einem Stich ins Gelbliche. Aus Chloroform, von welchem es weniger leicht als von kochendem Alkohol aufgenommen wird,

schießt es beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms in sehr gut ausgebildeten kurzen Prismen an. Von Aether wird es fast gar nicht gelöst. Auch aus kochendem Wasser kann dasselbe umkrystallisirt werden, jedoch erleidet dabei stets ein beträchtlicher Theil dieselbe Umsetzung, wie diejenige ist, welche durch heisse Salzsäure hervorgerufen wird, und die sogleich erwähnt werden soll. In einem Haarröhrchen erhitzt, schmilzt das Dinitrosopentamethylentetramin constant bei 207°, jedoch unter vollständiger Zersetzung. Nimmt man das Erhitzen in einer Probierröhre vor, so bemerkt man einen an Methylamin und Formaldehyd zugleich erinnernden Geruch und zu gleicher Zeit entwickelt sich ein weisser, sich alsbald verdichtender Dampf. Gegen Pflanzenfarben zeigt es sich vollkommen neutral. Es hat einen bitteren Geschmack. Sehr auffallend ist seine Beständigkeit gegen Reductionsmittel in alkoholisch-alkalischer Lösung. Man kann es in einer solchen Lösung selbst längere Zeit mit Zinkstaub kochen, ohne dass ein wesentlicher Theil davon zersetzt würde. Gegen heisse Mineralsäuren dagegen ist es ausserordentlich empfindlich. Selbst nur einige Minuten langes Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure ist genügend, um eine vollständige Zerstörung desselben zu bewirken, und zwar, wie sich aus den ausgeführten quantitativen Bestimmungen zu ergeben scheint, scharf im Sinne der nachstehenden Gleichung:



Dinitrosopentamethylentetramin. Formaldehyd.

0.1125 g in einem geeigneten Apparate mit verdünnter Salzsäure gekocht, lieferten 27.3 ccm trocknen Stickstoff von 0° und bei 760 mm Druck, und ferner

0.2765 g Platinsolmiak entsprechend 0.02117 g Ammoniak.

Berechnet nach obiger Zersetzungsgleichung		Gefunden
4N	30.1	34.5 pCt.
2NH ₃	18.3	18.8 »