

und Aluminiumchlorid in der Kälte einen sehr intensiven prachtvoll blauen Farbstoff liefert, den ich in der Literatur nicht angegeben finde, der aber für die Technik, wie es scheint, werthlos ist.

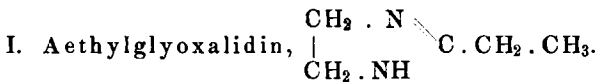
Ein Theil des zu den Versuchen benutzten Kairolins wurde mir von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt, denen ich ebenso wie meinem Assistenten Klingenstein, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, besten Dank sage.

287. E. Klingenstein: Ueber Aethyl- und Propylglyoxalidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegang. am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath Prof. Dr. Ladenburg unternahm ich es, einige Homologe des Lysidins darzustellen.



Je 10 g Aethylendiaminchlorhydrat wurden mit je 18 g Natriumpropionat destillirt. Das Destillat, das stark nach Ammoniak und Ketonen riecht, wird mit Salzsäure neutralisirt. Die Ketone und Kohlenwasserstoffe werden mit Aether ausgeschüttelt, die wässrige Lösung wird abgedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt, die Lösung wieder eingedampft. Das salzsaure Salz der Base bleibt als Syrup zurück. Derselbe wird zur Entfernung von Aethylendiaminchlorhydrat mit absolutem Alkohol aufgenommen; der Alkohol wird aus dem Filtrate durch Abdampfen entfernt.

Die Base erhält man aus dem syrupösen Chlorhydrat durch Versetzen mit ganz concentrirter Kalilauge und Ueberschichten mit Chloroform, in welchem sie leicht löslich ist. Die Lösung trocknet man mit geschmolzenem Kaliumcarbonat. Verjagt man das Chloroform und destillirt im luftverdünnten Raume, so siedet die Base unter 95 mm bei 144—148°. Weiterhin destillirt bei 220—230° Dipropionyläthylendiamin.

Die Base erstarrt in der Kälte zu einer strahligen, weissen Krystallmasse und ist ungemein hygroskopisch, so dass sie nicht ganz trocken erhalten werden konnte. Die Analysen stimmen in Folge dessen nur annähernd.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$.

| | | | | | | | |
|-----------|---|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Procente: | C | 61.22, | H | 10.2, | N | 28.57. | |
| Gef. | » | » | 60.4, | » | 10.4, | » | 27.99. |

Das Chlorhydrat ($C_5H_{10}N_2 \cdot HCl$) wird durch Neutralisation der Base mit verdünnter Salzsäure erhalten. Es erstarrt über Schwefelsäure im Exsiccator in sehr zerfliesslichen, farblosen Tafeln.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2 \cdot HCl$.

Procente: Cl 26.4.

Gef. » » 26.51.

Das bromwasserstoffsäure Salz wird durch Neutralisiren der Base mit verdünntem Bromwasserstoff, Eindampfen und Trocknen über Schwefelsäure unter öfterem Umrühren als weisses, stark hygroskopisches Pulver erhalten.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2 \cdot HBr$.

Procente: Br 44.69.

Gef. » » 44.37.

Golddoppelsalz. Entsteht durch Fällen des Chlorhydrats der Base in wässriger Lösung mit Goldchlorid als gelber, flockiger Niederschlag. Umkrystallisirt schmilzt es bei 171—172°.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot AnCl_3$.

Procente: C 13.70, H 2.5, An 44.87.

Gef. » » 13.67, » 2.92, » 44.74.

Das Platindoppelsalz wird erhalten beim Eindampfen einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des salzsauren Salzes der Base. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, woraus es in grossen, gelbrothen Prismen vom Schmp. 198° krystallisirt. Es schmilzt unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_5H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 19.82, H 3.63, Pt 32.09.

Gef. » » 20.27, » 4.11, » 31.98.

Das Quecksilberdoppelsalz. Versetzt man die concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit concentrirter Sublimatlösung, so entsteht zunächst kein Niederschlag. Reibt man das Gefäss mit dem Glasstab, so scheidet sich das Doppelsalz sofort als schweres, sandiges Pulver ab, das, aus Wasser umkrystallisirt, bei 169—171° schmilzt. Es enthält 5 Moleküle Quecksilberchlorid.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot 5 HgCl_2$.

Procente: C 4.02, H 0.73, Hg 67.13.

Gef. » » 3.78, 4.01, 3.78, » 1.16, 1.39, 1.11, » 66.88.

Das Pikrat entsteht beim Versetzen der Base mit einem sehr grossen Ueberschuss von concentrirter Pikrinsäurelösung als ein gelber Niederschlag. Umkrystallisirt schmilzt es bei 134—136°.

Analyse: Ber. für $\frac{1}{2}C_5H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Procente: N 21.4.

Gef. » » 21.51.

Das harnsaure Salz wird erhalten durch Vereinigung von 1 Mol. Base mit 1 Mol. Harnsäure. Das Salz ist ungefähr löslich

in 10 Theilen Wasser. Es krystallisirt nur sehr schwer und ist dann so stark mit wieder ausgeschiedener Harnsäure gemischt, dass keine stimmende Analyse erhalten wird.

Die Benzoylverbindung erhält man durch Schütteln der wässrigen Lösung der Base mit Natronlauge und Benzoylchlorid. Sie wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und schmilzt bei 240 bis 242°, nachdem sie bei 236° sich gebräunt hat.

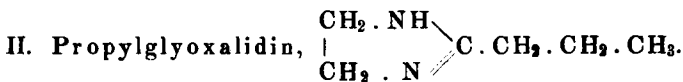
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O$.

Procente: C 71.2, H 6.93.
Gef. » » 70.94, » 6.79.

Dipropionyläthylendiamin, als Zwischenproduct bei der Reaction erhalten, schmilzt bei 160—162°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 55.81, H 9.30, N 16.28.
Gef. » » 55.6, » 9.63, » 16.7.



Die Darstellung dieses Körpers ist analog der des Aethylglyoxalidins. Man destillirt 1 Mol. Aethylendiaminchlorhydrat mit 2 Mol. Natriumbutyrat. Letzteres wendet man vortheilhaft im Ueberschusse an. Die Base siedet unter 23 mm bei 134—140°. Unter demselben Druck bei etwa 230° geht Dibutryläthylendiamin über, welches auch hier in beträchtlicher Menge als Nebenproduct erhalten wird.

Die Base ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Sie ist ausserordentlich hygroskopisch und nicht ganz trocken zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2$.

Procente: C 64.2, H 10.71, N 25.
Gef. » » 63.83, » 11.1, » 24.56.

Das Chlorhydrat ist äusserst zerfliesslich, von weisser Farbe.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2 \cdot \text{HCl}$.

Procente: Cl 23.9.
Gef. » » 23.54.

Das bromwasserstoffsäure Salz ist ebenfalls sehr hygroskopisch.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2 \cdot \text{HBr}$.

Procente: Br 41.45.
Gef. » » 41.61.

Das Golddoppelsalz ist in Wasser in der Kälte nicht leicht löslich. Es schmilzt bei 126—127°.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Procente: C 15.94, H 2.8, Au 43.54.
Gef. » » 16.3, » 3.2, » 43.53.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich. Rothe Prismen vom Schmp. 162—164°.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: C 22.73, H 4.1, Pt 30.68.

Gef. » » 23.11, » 4.3, » 30.67.

Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 163—165° und krystallisirt mit 5 Mol. Quecksilberchlorid.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot 5 HgCl_2$.

Procente: C 4.78, H 0.86, Hg 66.5.

Gef. » » 4.51, » 0.86, » 66.39.

Das Pikrat krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 124—126°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}N_5O_7$.

Procente: N 20.52.

Gef. » » 20.4.

Harnsaurer Salz. Löslich in 6—7 Theilen Wasser bei Zimmertemperatur. Es krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung in mikroskopischen Nadeln und Drusen. Zwischen 200—300° verwandelt es sich allmählich in eine schwarze Masse. Bei 300° ist es noch nicht geschmolzen. Die Krystalle sind stets mit Harnsäure durchsetzt, daher stimmt die Analyse nur annähernd.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2 \cdot C_5H_4N_4O_3$.

Procente: C 47.1, H 5.71.

Gef. » » 46.53, » 6.2.

Dibutyryläthylendiamin wurde als Nebenproduct erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 60, H 10, N 14.

Gef. » » 59.52, » 10.04, » 14.4.

238. Georg Baumann: Ueber ein Dimethyl- und ein Methyläthylglyoxalidin sowie über die Spaltung des Propylendiamins in seine beiden optischen Isomeren.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Auf Anregung des Hrn. Geh. Reg.-Rath Prof. Ladenburg unternahm ich es, einige Homologe des Glyoxalidins darzustellen sowie das Propylendiamin in seine beiden optischen Isomeren zu spalten.

Zur Nomenclatur möchte ich bemerken, dass, wenn ich in dem Kern des Glyoxalidins die Atome mit folgenden Zahlen bezeichne:

