

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.

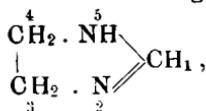
238. Georg Baumann: Ueber ein Dimethyl- und ein Methyläthylglyoxalidin sowie über die Spaltung des Propylendiamins in seine beiden optischen Isomeren.

[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:



mein Dimethylglyoxalidin als ein 1.4-Dimethylglyoxalidin und mein Methyläthylglyoxalidin als ein 4-Methyl-1-äthylglyoxalidin angesprochen werden muss.

Nach der Ladenburg'schen Methode wurde das 1.4-Dimethylglyoxalidin gerade so wie das 1-Methylglyoxalidin ¹⁾ dargestellt, und zwar indem ich hier Propylendiaminchlorhydrat mit 2 Mol. essigsaurem Natrium vorsichtig destillirte. Die Base wurde gereinigt und getrocknet und schliesslich bei vermindertem Druck destillirt. Hierbei erhielt ich 2 fassbare Körper: 1. eine bei ca. 125° und 22 mm Druck überdestillirende flüssige Base, ein 1.4-Dimethylglyoxalidin, und 2. einen bei ca. 190° und 18 mm Druck übergehenden festen Körper, die Diacetylverbindung.

I. Das 1.4-Dimethylglyoxalidin, $C_5H_{10}N_2$, eine beinahe wasserhelle, etwas schwach gelblich gefärbte, in Wasser und den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Flüssigkeit, ist sehr hygroskopisch.

Analyse: Ber. Procente: C 61.22, H 10.21, N 28.57.
Gef. » » 60.82, » 10.52, » 28.87.

Von Salzen konnte ich das salzsaure, bromwasserstoffsäure und weinsaure Salz nicht krystallisirt erhalten. Dieselben blieben vielmehr auch nach monatelangem Stehen im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure syrupös und waren, besonders erstere beiden, sehr hygroskopisch. Das harnsaure Salz krystallisirte zwar aus, konnte aber nicht ganz frei von Harnsäure erhalten werden.

Die Benzoylverbindung entstand, wenn Benzoylchlorid im Ueberschuss tropfenweise zum Dimethylglyoxalidin hinzugefügt wurde. Alkalisch gemacht und tüchtig durchgeschüttelt wurde die zuerst klebrig ausgefallene Masse bald knochenhart. Mit Natronlauge behandelt und hierauf mit Wasser öfters ausgewaschen, wurde die Masse hierauf in heissem Alkohol gelöst, aus dem sie sich beim Verdunsten desselben als starre, harte, weisse Masse ausschied, die beim Zerkleinern in ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 197° zerfiel. Sie ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol.

Das schon von Hofmann dargestellte Platindoppelsalz und das Goldsalz fiel aus in Gestalt von hellgelben Blättchen. Das Platinsalz hatte den Schmelzpunkt 197—198° und entsprach der Zusammensetzung $(C_5H_{11}N_2Cl)_2PtCl_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 19.08, H 3.63, Pt 32.12.
Gef. » » 19.91, » 3.8, » 32.23.

Das Goldsalz zeigte den Schmelzpunkt 175° und entsprach der Zusammensetzung $C_5H_{11}N_2Cl \cdot AuCl_3$.

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 27, 2952.

Analyse: Ber. Procente: C 13.6, H 2.5, Au 44.08.

Gef. » » 13.3, » 2.9, » 44.67.

Das Quecksilbersalz fiel aus neutraler Lösung und wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei es in schönen, weissen prismatischen Blättchen auskrystallisirte.

Der Schmelzpunkt betrug 176° . Es entsprach der Zusammensetzung $C_5H_{10}N_2HCl \cdot 6HgCl_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 3.98, H 0.73, Hg 79.60.

Gef. » » 4.05, » 0.81, » 79.81.

Das Pikrat erhielt ich ebenfalls gut krystallisirt in schönen gelben rhomboëdrischen Säulchen. Schmelzpunkt 140° . Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_5H_{10}N_2 \cdot C_6H_2N_3O_6 \cdot OH$.

Analyse: Ber. Procente: N 21.407.

Gef. » » 21.63.

II. Der bei 190° und 18 mm Druck übergegangene Körper, der sofort zu einem festen krystallinischen Brei erstarrte, wurde abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei ich kleine weisse Nadelchen erhielt, die einen Schmelzpunkt von 139° aufwiesen. Dieser Körper war die Diacetylverbindung und entsprach der Formel $C_3H_6(NH \cdot C_2H_3O)_2$. Strache¹⁾ hat sie beim Zusatz eines Ueberschusses von Essigsäureanhydrid zu wässrigem Propylendiamin erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 53.16, H 8.86, N 17.72.

Gef. » » 53.05, » 8.99, » 17.95.

Ein 4-Methyl-1-äthylglyoxalidin wurde bei der Destillation von Propylendiaminchlorhydrat und propionsaurem Natrium erhalten. Gereinigt und getrocknet wurde das Destillat bei vermindertem Druck abdestillirt, wobei ich wieder 2 Körper erhielt: 1. eine flüssige Base vom Siedepunkt 130° bei 62 mm Druck und 2. einen festen Körper, der bei 190° und 56 mm Druck übergang.

Letzterer Körper war die Dipropionylverbindung, die abgepresst und umkrystallisirt kleine weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 165° bildete.

Die flüssige Base, ein 4-Methyl-1-äthylglyoxalidin, wurde, wie die andere Base, mit Chloroform aufgenommen, die Lösung durch Kaliumcarbonat getrocknet, das Chloroform abdestillirt, die letzten Theile abgesaugt und das bei 130° und 62 mm Druck Ueberdestillirte zu den Versuchen verwendet. Die Base löste sich klar in Wasser. Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel $C_6H_{13}N_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 64.2, H 10.7.

Gef. » » 63.9, » 11.1.

Auch diese Base bildet syrupöse salzsaure, bromwasserstoffsäure und weinsaure Salze von hygroskopischem Charakter. Ebenso konnte ich auch hier das harnsaure Salz nicht rein erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2358.

Die Benzoylverbindung erhielt ich — wie bei der vorigen Base — als knochenharte Masse, die zerkleinert ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 205° ergab.

Das Goldsalz krystallisirt in langen büschelförmigen Nadeln, die sich leicht zersetzen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, schmilzt in heissem Wasser. Aus heissem Wasser umkrystallisirt zeigen die Nadelchen den Schmelzpunkt 125° . Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_6H_{13}N_2Cl \cdot AuCl_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 15.8, H 2.9, Au 43.54.
Gef. » » 15.77, » 3.2, » 43.33.

Das Platinsalz ergab beim Umkrystallisiren schöne, säulenförmige Krystalle, die sich bei 185° etwas zersetzten und bei 188° schmolzen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4$.
Procente: C 22.9, H 4.1, Pt 30.69.
Gef. » » 22.8, » 4.29, » 30.67.

Das Pikrat fiel in hübschen, gelben nadelförmigen Krystallen aus. Schmelzpunkt 132° .

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}N_2 \cdot C_6H_2N_3O_6OH$.
Procente: N 20.5.
Gef. » » 20.1.

Das Quecksilbersalz, aus neutraler Lösung ausfallend, bildete in kaltem Wasser schwer lösliche, weisse tafelförmige Kryställchen vom Schmelzpunkt 172° . Seine Formel ist $C_6H_{13}N_2Cl \cdot 5HgCl_2$ gemäss der Analyse.

Analyse: Ber. Procente: C 4.79, H 0.86, Hg 66.51.
Gef. » » 4.67, » 0.95, » 66.64.

Bei der Destillation von Propylendiaminchlorhydrat mit ameisen-saurem Natrium erhielt ich unter anderen ein 4-Methylglyoxalidin; leider konnte ich es nicht rein erhalten. Der grösste Theil des Destillats war Propylendiamin.

Das Platin-, Quecksilber-, salzsaure und bromwasserstoffsaurer Salz sowie das Pikrat waren ausserordentlich leicht löslich in Wasser; ich konnte sie absolut nicht erhalten. Dagegen fiel das Goldsalz sofort in schönen gelben Kryställchen aus, die in Wasser fast unlöslich waren. Deren Schmelzpunkt betrug $166-168^{\circ}$.

Die Zusammensetzung war $C_4H_9N_2Cl \cdot AuCl_3$ gemäss der Analyse.

Analyse: Ber. Procente: C 11.32, H 2.12, N 6.60, Au 46.47.
Gef. » » 11.2, » 2.24, » 6.9, » 46.45.

Spaltung des Propylendiamins in seine beiden optisch isomeren.

2 Mol. kalter Lösung von Weinsäure wurden zu 1 Mol. des nach der bekannten Ladenburg'schen Methode dargestellten Propylendiamins gefügt; das erhaltene Gemisch wurde in einer Schale

auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Es krystallisirten sehr bald wasserhelle Krystalle aus. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Abpressen der Krystalle zwischen Filtrirpapier wurden dieselben, deren Schmelzpunkt 136° betrug, nochmals resp. so oft umkrystallisirt (10 Mal), bis sie einen constanten Schmelzpunkt und zwar 141° aufwiesen. Dieses reine weinsaure Propylendiamin wurde hierauf alkalisch gemacht, die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat salzsauer gemacht und diese Lösung bis zur Trockne eingedampft. Dann wurde das salzsaure Diamin mit Kali zerlegt, wobei sich quantitativ die Base ausschied. Dieselbe wurde nun getrocknet und dann das bei 118° überdestillirende zum Versuch verwendet.

Die Base war linksdrehend und zeigte bei 24.3° einen Drehungswinkel von -19.11° . Da das spec. Gew. der Base bei 24.3° bezogen auf Wasser von $+4^{\circ}$ 0.91186° betrug, berechnete sich das spec. Drehungsvermögen zu -20.957° .

Die Base war in Wasser, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Aether unlöslich.

Von Salzen des Diamins stellte ich dar das Pikrat, welches in schönen gelben Kryställchen vom Schmelzpunkt 237° ausfiel. Bei ca. 222° fing eine theilweise Zersetzung an. Das Pikrat ist in kaltem Wasser unlöslich, lässt sich aber leicht aus heissem umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_3H_{10}N_2 \cdot C_6H_2N_3O_6 \cdot OH$.

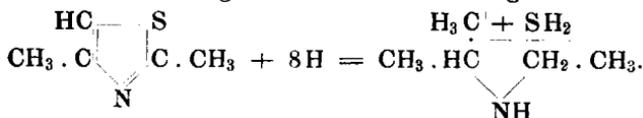
Procente: N 23.10.
Gef. » » 23.31.

239. Adolf Schuftan: Ueber einige Derivate des Antipyrins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

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

Im Anschluss an meine Veröffentlichung »Ueber Reductions- und Condensationsversuche bei Thiazolen«¹⁾ will ich heute über einige Condensationsproducte der Pyrazolreihe berichten. — Zuvor möchte ich aber einen Irrthum beseitigen, der durch ein Versehen im angezogenen Referat abgedruckt worden ist. — Die Gleichung auf S. 1010 dieser Berichte ist in folgender Weise zu berichtigen:



Das bei der Reduction des Dimethylthiazols entstehende Spaltungsproduct ist demnach als Aethylisopropylamin anzusprechen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1009.