

Das salzsaure Salz der Base entsteht beim Eindampfen ihrer Lösung in Salzsäure und krystallisirt in salmiakähnlichen, federartig gruppirten Nadeln.

Das Platindoppelsalz bildet sich beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid. Es krystallisirt in schönen, gelbrothen, rhombischen Täfelchen, die bei 196° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:  $\text{PtCl}_4 + 2(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{HCl})$ .

Analyse: Ber. Procente: C 19.89, H 2.65, Pt 32.15.

Gef. » » 19.74, » 2.79, » 32.18.

Das Golddoppelsalz entsteht beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid und krystallisirt in langen gelben prismatischen Nadeln, die in Wasser und Aether ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich in Form von langen, farblosen, prismatischen Nadeln ab, wenn man die salzsaure Lösung der Base nach Zusatz von überschüssigem Quecksilberchlorid auf dem Wasserbade zur Krystallisation eindampft. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich. Es lässt sich daher behufs Entfernung des überschüssigen Quecksilberchlorids sehr leicht mit Aether-Alkohol auswaschen. Schon der nach kurzer Zeit auftretende deutliche Geruch nach Base zeigt indessen, dass sich das Salz allmählich zersetzt. Es eignete sich daher nicht zur Analyse. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 82—90°.

Ueber Reductions- und Condensationsproducte der Base wird in Kurzem Hr. Max Oesterreich in Zürich, der die Fortsetzung dieser Arbeit übernommen, berichten.

#### 594. Paul Schneider: Ueber einige Alkylderivate des Aethylendiamins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. November.)

Nachdem alle Versuche, durch directe Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylendiamin zu niedrig methylirten Derivaten zu gelangen, trotz der grössten Vorsichtsmaassregeln, wie starke Abkühlung, starke Verdünnung, langsame Mischung der Agentien, sich als vergeblich erwiesen hatten, wurde zunächst die Hexamethyläthylendiammoniumbase durch einige Verbindungen charakterisirt, da A. W. v. Hofmann davon nur das Jodid und Hydroxyd dargestellt und beschrieben hatte (s. Jahresberichte der Chemie 1859, 386 ff.).

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Aethylendiamin in methylalkoholischer Lösung allmählich mit 24 g Jodmethyl (2 Mol.) durch Alkohol verdünnt, unter Kühlung versetzt, durch frisch gefälltes Silberoxyd von Jod befreit und dies Verfahren noch zwei Mal wiederholt, indem zuletzt, als die Reaction der Hauptsache nach vorüber war, etwas auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Darnach wurde der Alkohol verjagt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, durch Salzsäure angesäuert und, statt mit Silberoxyd, mit einem kleinen Ueberschusse an Chlorsilber geschüttelt, bis im Filtrate (durch Natriumnitrit und Stärkelösung) kein Jod mehr nachzuweisen war. Nach dem Eindampfen hinterblieb ein gelblicher Syrup, der auf dem Wasserbade nicht trocken wurde, im Vacuum über Schwefelsäure aber zu einer weisslichen, äusserst hygroskopischen Masse erstarrte. Von diesem Salze wurde eine Chlorbestimmung gemacht, nach welcher dasselbe das Hexamethyläthylendiammoniumchlorid darstellte.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2(CH_3)_6Cl_2$ .

Procente: Cl 32.7.

Gef. » » 32.8.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser fast unlöslich, sogar in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich, krystallisirt aber aus heisser, concentrirter Salzsäure in sehr kleinen, anscheinend rechteckigen, länglichen Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten, sich von  $260^\circ$  an schwärzen und bei  $286^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2Cl_2, PtCl_4$ .

Procente: Pt 35.19, C 17.32, H 3.97.

Gef. » • 35.06, » 17.50, » 4.2.

Beim Versetzen einer Lösung des Chlorides mit Pikrinsäurelösung erhält man das Dipikrat, welches aus heissem Wasser in kleinen spiessigen Prismen krystallisirt vom Schmp.  $262^\circ$ .

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $C_6H_{12}N_2 \cdot [O \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$ .

Procente: N 18.60.

Gef. • » 18.78.

Im Laufe der eingangs erwähnten Versuche wurde beobachtet, dass das Aethylendiamin ein bisher noch nicht erwähntes Quecksilberdoppelsalz bildet. Versetzt man nämlich eine concentrirte Lösung des salzsauren Aethylendiamins tropfenweise mit kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung, indem man nach Zusatz jedes Tropfens ein kleines Weilchen schüttelt, so entsteht in der Flüssigkeit allmählich eine weisse, krystallinische Ausscheidung, die sich in überschüssigem Quecksilberchlorid wieder löst. Abgesaugt löst sich der Niederschlag in heissem Wasser ziemlich leicht und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp.  $297^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $(C_2H_5N_2, 2HCl)_2, HgCl_2$ .

Procente: Hg 37.2, C 8.94, H 3.24.

Gef. » » 37.4, » 9.14, » 3.30.

In dem Doppelsalze sind also auf 1 Molekül Quecksilberchlorid 2 Moleküle salzsaures Aethylendiamin enthalten.

Um zu einem niedriger methylirten Aethylendiamin, speciell der symmetrischen Dimethylverbindung zu gelangen, wurde die Methode von O. Hinsberg zur Darstellung secundärer Amine mittels der Benzolsulfonverbindung benutzt. Die Darstellung des Aethylendibenzolsulfonamids (oder nach Hinsberg, Dibenzolsulfonäthylendiamins) geschah aus Aethylendiamin und Benzolsulfochlorid nach den allgemeinen Angaben von Hinsberg (Ann. d. Chem. 265, 178) und lieferte eine mit dem von ihm selbst aus Benzolsulfamid, Kalilauge und Aethylenbromid erhaltenen Körper identische Verbindung vom Schmp. 168—169°.

Analyse: Ber. für  $C_2H_5N_2(C_6H_5SO_2)_2$ .

Procente: C 49.41, H 4.7.

Gef. » » 49.38, » 4.8.

Zur Darstellung des Dimethyläthylendibenzolsulfamids wurden 100 g Aethylendibenzolsulfamid in einem geringen Ueberschusse von Natronlauge gelöst und mit 90 g Jodmethyl und etwa 50 g Alkohol am Rückflusskühler erwärmt. Nach einer reichlichen Stunde wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand mit etwas verdünnter Natronlauge erwärmt und ausgewaschen. Das Dimethyläthylendibenzolsulfamid hinterblieb als weisse, krystallinische, krümelige Masse, welche in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem etwa 1:10 löslich ist; es krystallisirt daraus in weissen Nadeln vom Schmp. 131°.

Dasselbe wurde nunmehr durch Erhitzen mit überschüssiger, rauchender Salzsäure gespalten, das Product alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Nach dem Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten Destillats hinterblieb des salzsaure Dimethyläthylendiamin als ein weisses, blättriges, etwas hygroskopisches Salz, das in Wasser sehr leicht, in verdünntem Alkohol nicht schwer löslich ist und aus letzterem in seideglänzenden, weissen Blättchen krystallisirt. Es schmilzt unter Schwärzung und Zersetzung bei 235 bis 236°.

Analyse: Ber. für  $C_2H_5N_2(CH_3)_2, 2HCl$ .

Procente: Cl 44.09, C 29.81, H 8.70.

Gef. » » 44.14, » 30.03, » 8.79.

Zur Abscheidung der freien Base aus dem Chlorhydrat liess sich concentrirte Kalilauge schlecht verwenden, da sich die Base sehr schwer von der übrigen Flüssigkeit trennte. Das salzsaure Salz

wurde daher, zerrieben, mit der doppelten theoretischen Menge an feingepulvertem Aetzkali und etwa ebenso viel zerriebenem Natronkalk aus einer Kupferretorte destillirt, das gelbliche Destillat erst bei gewöhnlicher Temperatur und dann, da es keinen constanten Siedepunkt zeigte, bei  $110^{\circ}$  durch Aetzkali getrocknet und alsdann als farblose, dünn ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, ammoniakartigem Geruche erhalten. Sie siedet bei  $119^{\circ}$ , bildet an der Luft Nebel und zieht mit Begierde Kohlensäure und Wasser an. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen unter Erwärmung mischbar.

Analyse: Ber. für  $C_2H_6N_2(CH_3)_2$ .

Procente: C 54.54, H 13.63, N 31.8.

Gef. » » 54.32, » 13.95, » 31.8.

Hieraus ergibt sich die Formel als die eines Dimethyläthylendiamins. Eine Dampfdichtebestimmung (nach V. Meyer) ergab aus 0.0403 g Substanz bei  $20^{\circ}$  und einem reducirten Druck von 751.4 mm 11.2 ccm Dampfvolum, welches einem Werthe von 3.04 für  $\delta_L$  und von 87.8 für M (Molekulargewicht, berechnet: 88) entspricht. Das specifische Gewicht der Base beträgt, bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ , 0.848, ebenfalls bei  $4^{\circ}$  gemessen; 0.828 bei gewöhnlicher Temperatur gemessen.

Das Platindoppelsalz ist in heissem Wasser nicht schwer löslich und krystallisirt daraus in schönen, langen Nadeln von orangerother Färbung. Dieselben verwittern jedoch ausserordentlich leicht. Eine Wasserbestimmung in dem möglichst rasch lufttrocken gemachten Salze ergab 12.2 pCt. Wasser; das Doppelsalz krystallisirt also wohl mit 4 Mol. Wasser, welchem Falle 12.63 pCt. Wasser entsprechen würden. Die Analyse wurde mit dem bei  $110^{\circ}$  bis zum constanten Gewichte getrockneten Salze ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_2H_6N_2(CH_3)_2, 2HCl, PtCl_4$ .

Procente: Pt 34.20, C 9.64, H 2.82.

Gef. » » 34.34, » 9.93, » 3.16.

Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen von  $205^{\circ}$  ab und schmilzt unter Schäumen bei  $209^{\circ}$ .

Das Golddoppelsalz des Dimethyläthylendiamins bildet kleine Nadelchen, die sich in heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser nicht sehr schwer lösen und beim Erkalten in kleinen goldgelben Prismen auskrystallisiren. Dieselben zeigten lufttrocken einen Wassergehalt von 2.43 pCt., entsprechend 1 Mol. Krystallwasser (berechnet 2.29 pCt.  $H_2O$  für  $C_2H_6N_2(CH_3)_2, 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$ ). Die Analysen wurden mit lufttrockenem Salze ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: Au 50.60, C 6.11, H 1.78.

Gef. » » 50.04, » 6.30, » 1.96.

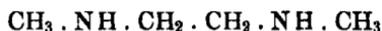
Das Pikrat (Dipikrat) fällt als gelber Niederschlag, der aus siedendem Wasser in kleinen, gelben, glänzenden Blättchen krystallisiert, vom Schmp. 215<sup>o</sup>—216<sup>o</sup>.

Analyse: Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH]<sub>2</sub>.

Procente: C 35.16, H 3.30.

Gef. » » 34.98, » 3.59.

Obleich durch den ganzen Verlauf der Reaction bei der Darstellung des Dimethyläthylendiamins wahrscheinlich war, dass das symmetrische Dimethylderivat von der Formel



entstanden sei, so war es doch wünschenswerth, durch eine charakteristische Reaction die Base als eine disecundäre zu erkennen. Am nächsten lag dazu die Einwirkung salpetriger Säure.

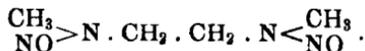
Durch Einwirkung concentrirter Lösungen von salzsaurem Dimethyläthylendiamin und Natriumnitrit bei Gegenwart freier Salzsäure scheidet sich allmählich ein grünliches Oel ab. Aus der Reactionsflüssigkeit lassen sich durch Eindunsten und Ausschütteln mit Aether noch weitere kleine Mengen gewinnen. Nach völliger Verdunstung des Aethers krystallisiert das zurückbleibende Oel in blättrigen, grünlich-gelben Krystallen, die sich nicht sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwer in Aether lösen. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung lassen sich durch Ueberschichten mit Aether schöne, schwach gelbgrün gefärbte Krystallblätter erhalten. Dieselben zeigen einen Schmelzpunkt von 60—61<sup>o</sup> und haben folgende Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>.

Procente: C 32.88, H 6.85.

Gef. » » 33.04, » 6.96.

Die Constitution ist also die des Dimethyläthylendinitrosamins:



Analog der Darstellung des Dimethyläthylendiamins versuchte ich auch zu dem Diäthyläthylendiamin zu gelangen. Diese schon von A. W. v. Hofmann gelegentlich isolirte Base ist neuerdings von Hinsberg selbst nach seiner Methode mittels der Benzolsulfonverbindung dargestellt und beschrieben worden, nachdem diese Arbeit bereits abgeschlossen war (s. Ann. d. Chem. 287, 220).

Das Diäthyläthylendibenzolsulfamid wurde nach der analogen Methode durch Behandeln des Aethylendibenzolsulfamids mit Natronlauge, Jodäthyl und Alkohol mit den von Hinsberg beschriebenen Eigenschaften erhalten: Schmp. 153<sup>o</sup>, in Alkohol schwer löslich,

ebenso in Aether. Ziemlich leicht ist es in Chloroform löslich und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Prismen.

Nach der Spaltung mit Salzsäure wurde das salzsaure Salz der Base als ein fast weisses, blättriges Pulver erhalten, das aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen, fast perlmutterglänzenden, sehr weichen Blättchen auskrystallisirte, die einen Schmelzpunkt von 259 bis 261° zeigten, indem sie unter Schwärzung sintern. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, auch ein wenig hygroskopisch.

Analyse: Ber. für  $C_2H_6N_2(C_2H_5)_2, 2HCl$ .

Procente: Cl 37.56.

Gef. » » 37.63.

Die Base wurde wieder durch Destillation mit Kali und Natronkalk abgeschieden und in ätherischer Lösung mit festem Kali erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in Substanz bei 120° getrocknet. Bei der Rectification ging fast die gesammte Menge bei 149—150° über (Hinsberg: 148—151°) und stimmte auch in ihren sonstigen Eigenschaften, u. a. der Bildung eines festen Hydrates, mit dem von jenem beschriebenen Körper überein.

Analyse: Ber. für  $C_2H_6N_2(C_2H_5)_2$ .

Procente: C 62.06, H 13.8.

Gef. » » 61.79, » 13.9.

Eine Dampfdichtebestimmung lieferte für 0.0451 g Substanz bei 740.7 mm (red.) Druck und 23° C. 9.8 cem Dampfvolum; demnach ist  $\delta_L = 4$  und M (berechnet 116) = 115.52.

Das Platindoppelsalz löst sich in heissem Wasser ziemlich schwer und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten in orangerothen, kleinen Prismen mit einem Wassergehalt von 6.6 pCt., entsprechend 2 Mol. Krystallwasser (berechnet 6.4 pCt.). Schmp. 223 bis 224°.

Analysen des bei 110° getrockneten Salzes:

Ber. für  $C_2H_6N_2(C_2H_5)_2, 2HCl + PtCl_4$ .

Procente: Pt 37.07, C 13.69, H 3.4.

Gef. » » 37.13, » 13.75, » 3.5.

Das Goldsalz löst sich in heissem Wasser mässig schwer und krystallisirt in kurzen, dicken, gestreiften Prismen vom Krystallwassergehalt 2.4 pCt. (1 Mol., berechnet 2.22 pCt.). Schmp. 220°.

Analysen des trockenen Salzes ergaben:

Ber. für  $C_2H_6N_2(C_2H_5)_2, 2HCl + 2AuCl_3$ .

Procente: Au 49.39, C 9.05, H 2.26.

Gef. » » 49.37, » 9.37, » 2.60.

Auch das Diäthyläthylendiamin liefert ein Dinitrosamin, wenn man eine saure concentrirte Lösung des Chlorhydrats mit kleinen Mengen festen Natriumnitrits versetzt. Das sich abscheidende gelb-

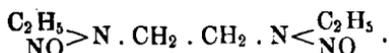
grüne Oel wurde nicht fest, zeigte eigenthümlichen, scharfen Geruch und war in Wasser wenig, leichter in Aether und Alkohol löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Gasentwicklung und Bräunung.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{14}N_2(NO)_2$ .

Procente: C 41.37, H 8.05.

Gef. » » 41.23, » 8.29.

Es hat mithin die Formel des Diäthyläthylendinitrosamins:



**595. C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ehenstein: Einwirkung von Alkalien auf Kohlehydrate.**

**Wechselseitige Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose in einander.**

(Eingeg. am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Beim Studium des Verhaltens von Glucose, Fructose und Invertzucker den Alkalisalzen einiger schwachen Säuren gegenüber (mit dem Zweck, zu prüfen, ob vielleicht so der Rohrzucker synthetisch aus den zwei Hexosen sich bilden würde), und ebenfalls bei Versuchen mit wässrigem Ammoniak (um zu prüfen, ob die Ammoniakderivate davon sich auch bildeten), hat der Eine von uns wahrgenommen, dass verdünnte Alkalien, selbst in sehr geringen Quantitäten und nur durch ihre Anwesenheit, das Drehungsvermögen mehrerer Kohlehydrate besonders stark ändern. Solches weist hin auf eine gewisse Umsetzung. So geben Glucose und Fructose fast inactive Syrupe, Galactose einen mit  $[\alpha]_D$  von ungefähr  $+30^\circ$ , indem die  $[\alpha]_D$  resp. sind  $+53^\circ$ ,  $-91^\circ$  und  $+81^\circ$ .

Eine grosse Zahl von vorgenommenen Versuchen<sup>1)</sup> bei verschiedenen Temperaturen hat es nun ausser Zweifel gesetzt, dass diese Erscheinung von einer reciproken Umsetzung verschiedener Zucker in einander herrührt, und zwar haben wir solches in erster Linie für Glucose, Fructose und Mannose bewiesen. Jeder dieser Zucker geht unter dem Einflusse der Hydroxylionen (Alkalien, Erdalkalien, Natriumacetat, Ammoniak u. s. w.) über in die zwei anderen. Die Mannose lässt sich quantitativ als Phenylhydrazon abscheiden; sie wurde durch ihre Umsetzung in krystallisirtes Methylmannosid identificirt. Die Bildung der Glucose wurde bewiesen durch Umwandlung

<sup>1)</sup> Bezüglich der Einzelheiten sei verwiesen auf Recueil 14, 156 und 203. S. auch 14, 103.