

Die Verbindung bildete, übereinstimmend mit den früheren Angaben, ansehnliche, farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, die an der freien Luft schnell zerflossen, sich leicht in Wasser, weit weniger in Alkohol lösten, dagegen in Aether und auch in Benzol fast unlöslich waren. Bei etwa  $155^{\circ}$  verwandelten sie sich in ein undurchsichtiges, weisses Pulver, welches bei  $188$ — $189^{\circ}$  schmolz und sich dann anscheinend völlig verflüchtigte.

Ohne Zweifel hatte das Präparat von Aethylsulfid noch reichliche Mengen Bromäthyl enthalten, welche mit dem Sulfide langsam zu der Sulfinverbindung zusammengetreten waren. Das Destillat der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit erwies sich frei von Brom. Es war demnach alles Bromäthyl durch das überschüssige Schwefeläthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur in Triäthylsulfimbromid verwandelt worden.

### 385. A. Wohl: Verbindungen des Hexamethylenamins mit Alkyljodiden.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXXVII.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Durch Ueberleiten von Ammoniak über das von ihm entdeckte Trioxymethylen erhielt Butlerow <sup>1)</sup> eine weisse, krystallisirte, einsäurige Base von der Zusammensetzung  $C_6H_{12}N_4$ , die er als Hexamethylenetetramin bezeichnete. Er stellte das salzsaure und das Platindoppelsalz derselben dar, erwähnt auch später <sup>2)</sup>, dass in einer wässrigen Lösung durch Silbernitrat eine weisse Fällung hervorgerufen wird. Bald darauf zeigte Hofmann <sup>3)</sup>, dass die von Butlerow beschriebene Verbindung mit grosser Leichtigkeit erhalten wird, wenn man eine wässrige Formaldehydlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak eindampft. — Damit war bis auf eine kurze Mittheilung Romeny's <sup>4)</sup>, er habe unter den Producten der trocknen Destillation

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 115, 322.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 37.

<sup>3)</sup> Diese Berichte II, 152.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XI, 836.

von Triäthylamin Butlerow's Hexamethylentetramin aufgefunden, die Geschichte dieser Verbindung für längere Zeit abgeschlossen.

Erst in den letzten Jahren ist im Anschlusse an das von verschiedenen Forschern neuerdings aufgenommene Studium des Formaldehyds auch das Hexamethylenamin, wie es jetzt meist kürzer genannt wird, wieder in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Tollens<sup>1)</sup> hat durch annähernde Bestimmung der Dampfdichte und durch eine mit grosser Vorsicht wiederholte Analyse des leicht zersetzlichen Platindoppelsalzes eine erwünschte Bestätigung der Angaben Butlerow's geliefert. Von Pratesi<sup>2)</sup> ist die Verbindung mit Silbernitrat wieder untersucht und für dieselbe Zusammensetzung ( $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 3\text{AgNO}_3$ ) gefunden worden. Endlich hat kürzlich Legler<sup>3)</sup> gelegentlich seiner Arbeit über die Producte der langsamen Verbrennung des Aethyläthers ein Dibromadditionsproduct,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2$ , erwähnt, welches damals auch ich bereits in Händen hatte. Weitere Derivate sind bisher nicht beschrieben worden. Versuche, die Tollens angestellt hat, eine Verbindung von Hexamethylenamin und Jodmethyl zu erhalten, führten nicht zum Ziele; er giebt an, dass die Base beim Erhitzen durch Methyljodid zersetzt werde und es ihm nur gelungen sei, unter den Zersetzungsproducten erhebliche Mengen von Tetramethylammoniumjodid zu fassen.

Da von keiner Seite ein eingehenderes Studium dieses Gebietes in Aussicht gestellt war, veranlasste mich Hr. Prof. A. W. Hofmann, die interessante Verbindung Butlerow's von neuem zu untersuchen. Die übernommene Arbeit ist noch keineswegs abgeschlossen; aber ich möchte doch schon jetzt die Resultate veröffentlichen, um mir das ungestörte Weiterarbeiten auf dem betretenen Gebiete zu sichern.

Die Darstellung grösserer Quantitäten von Hexamethylenamin nach den bisher bekannt gewordenen Methoden bietet erhebliche Schwierigkeiten. Nach manchen missglückten Versuchen ist es mir gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, das gestattet, in kurzer Zeit und ohne grosse Mühe beliebige Mengen einer reinen, concentrirten Formaldehydlösung und damit auch des gesuchten Hexamethylenamins zu gewinnen. Dasselbe beruht auf einer zuerst von Baeyer<sup>4)</sup> erwähnten Beobachtung, dass Methylal, wie andere Acetale, von Schwefelsäure ausserordentlich leicht zerlegt wird in Methylschwefelsäure und eine lose Verbindung von Schwefelsäure mit Formaldehyd, die sich schon beim Erwärmen in ihre Componenten spaltet. Zur Darstellung der wäss-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 653.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2918, Gazz. chim. XIII, 437.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3350.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VI, 220,

rigen Hexamethylenaminlösung werden zu einem Volumen käuflichen Methylals langsam und unter Kühlung zwei Volumina concentrirter Schwefelsäure hinzugegossen; dann lässt man durch einen Topftrichter zu der Mischung zwei Volumina Wasser hinzufließen und schüttelt tüchtig um, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist. Durch die Mischungswärme wird bereits etwas Formaldehyd gasförmig in Freiheit gesetzt; man verbindet daher zweckmässig, um Verluste zu vermeiden, den Kolben schon vor dem Zulassen des Wassers mit einem abwärts geneigten Kühler, an dessen Ende ein gebogener Vorstoss in ein Becherglas mit starkem wässrigem Ammoniak taucht. Durch die noch heisse, im Kolben befindliche Mischung bläst man Wasserdampf, bis das Destillat beim Erwärmen nicht mehr den stechenden Geruch des Oxymethylens entwickelt. Um denselben hervortreten zu lassen, genügt anfangs Anwärmen auf einem Uhrglase, später muss man einige Tropfen im Reagenzglas kochen lassen, da Formaldehyd aus verdünnter Lösung erst bei vollem Sieden mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Sobald die Operation beendet ist, destillirt man, zur Wiedergewinnung des unzersetzten Methylals, die übergegangene Flüssigkeit, bis die Temperatur der Dämpfe  $100^{\circ}$  zeigt. Aus dem Destillat scheidet festes Kali das Methylal als leichte, aufschwimmende Flüssigkeitsschicht ab. Die rückständige, noch schwach alkalische Lösung wird auf dem Wasserbade langsam eingedampft, indem man von Zeit zu Zeit, sobald die Flüssigkeit wieder neutral geworden ist, einige Tropfen Ammoniak hinzufügt, da Hexamethylenamin auch in neutraler Lösung durch Wasser über  $50^{\circ}$  schon partiell in Ammoniak und Oxymethylen zerlegt wird.

Als nämlich eine neutrale, wässrige Lösung unter vermindertem Druck bei  $60^{\circ}$  destillirt wurde, reagirte das Destillat stark alkalisch und enthielt geringe Mengen zurückgebildeten Hexamethylenamins; die rückständige Lösung war neutral und zeigte beim Erwärmen deutlich den stechenden Geruch des Oxymethylens.

Da Hexamethylenamin sein Krystallwasser und die anhängende Feuchtigkeit bei  $100^{\circ}$  nur langsam verliert, dampft man am besten nur bis zur Syrupsconsistenz ein und nimmt mit heissem, absolutem Alkohol auf. Beim Erkalten scheidet es sich in schönen, rhombischen Krystallen ab, die nach dem Waschen mit Alkohol und Aether rein sind. Es wurden aus 172 g Methylal 15 g reines Hexamethylenamin erhalten und 47 g Methylal zurückgewonnen; das entspricht 38 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Hexamethylenamin ist leicht in Wasser und Chloroform und etwas weniger in Schwefelkohlenstoff löslich, löst sich in etwa 7 Theilen heissem und 14 Theilen kaltem Alkohol. Es bildet ausser dem schon von Butlerow beschriebenen Chlorid, dessen Schmelzpunkt ich übrigens bei  $188-189^{\circ}$  fand, auch ein Nitrat, Tartrat und ein gelbes

Pikrat, die aus der alkoholischen Lösung der Base durch die entsprechenden Säuren in Nadeln gefällt werden und leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und unlöslich in Aether sind.

Hexamethylenaminmethyljodid,  $C_6H_{12}N_4CH_3J$ .

1 Molekül Hexamethylenamin wird in absolutem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als einem Molekül Jodmethyl versetzt. Schon nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Flüssigkeit zu einem Brei langer, weisser, seideglänzender Nadeln erstarrt. Schneller erhält man das Additionsproduct, wenn man die Mischung unter Druck auf  $100^\circ$  erhitzt. Durch längeres Erhitzen in alkoholischer Lösung wird jedoch die Verbindung zersetzt; nach einstündiger Digestion war ein grosser Theil, nach zwei Stunden die gesamte Menge der Krystalle verschwunden und die Lösung hinterliess beim Verdunsten ein jodhaltiges Oel, das noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Bei kurzer Digestion (5—10 Minuten) finden Nebenreactionen nicht statt, und man erhält 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an nadelförmigen Krystallen, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Aether rein sind. Sie wurden bei  $100^\circ$  getrocknet und gaben auf die Formel  $C_6H_{12}N_4CH_3J$  stimmende Zahlen:

|   | Gefunden | Ber. für $C_6H_{15}N_4J$ |
|---|----------|--------------------------|
| H | 5.48     | 5.32 pCt.                |
| C | 30.58    | 29.79 »                  |
| N | 20.40    | 19.90 »                  |
| J | 44.85    | 45.04 »                  |

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in heissem und kaum in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, färbt sich bei  $188^\circ$  gelb und schmilzt bei  $190^\circ$  unter Zersetzung. Der Körper ist das jodwasserstoffsäure Salz einer Base, denn durch Silbernitrat wird in der Kälte das gesamte Jod gefällt. In wässriger Lösung reagirt es nicht sauer, wie die Salze des Hexamethylenamins, wird auch beim Eindampfen nicht zersetzt, sondern krystallisirt unverändert wieder aus. Beim Schütteln mit Silberchlorid geht es fast augenblicklich in das salzsäure Salz über, das auch neutral reagirt, aber, nicht ganz so beständig wie das Jodid, beim Eindampfen den Geruch nach Oxymethylen erkennen lässt; aus der Lösung des Chlorides erhält man ein wasserfreies, sehr beständiges Platinsalz als hellgelbes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist, in vacuo getrocknet bei  $100^\circ$  nichts an Gewicht verlor und gegen  $205^\circ$  schmilzt.

|    | Gefunden | Ber. für $(C_6H_{12}N_4CH_3)_2PtCl_6$ |
|----|----------|---------------------------------------|
| Pt | 27.34    | 27.06 pCt.                            |

Beim Kochen mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure wird das Hexamethylenaminmethyljodid zersetzt, der Geruch nach Oxymethylen tritt auf, und nach dem Abdampfen bleibt im Rückstand neben Ammoniumsulfat das schwefelsaure Salz eines primären Amins, wie die Senfö- und Isonitrilprobe zeigte.

Mit Silberoxyd behandelt wird eine wässrige oder alkoholische Lösung der Verbindung sofort stark alkalisch. Als die alkoholische Lösung nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler destillirt wurde, liess das Destillat schon am Geruch das Vorhandensein eines flüchtigen Amins erkennen, das nach dem Eindampfen mit Salzsäure die Isonitril- und Senföreaction gab; es wird also wahrscheinlich Methylamin abgespalten. Im Kolben hatte sich etwas reducirtes Silber als Spiegel abgeschieden, und es waren erhebliche Mengen Hexamethylenamin zurück gebildet worden, die zum Nachweis in die Jodmethylverbindung übergeführt und als solche durch den Schmelzpunkt und eine Jodbestimmung identificirt wurden.

|   | Gefunden | Ber. für $C_7H_{15}N_4J$ |
|---|----------|--------------------------|
| J | 45.8     | 45.04 pCt.               |

In gleichem Sinne zersetzend wie Silberoxyd wirken auch in der Kälte verdünnte Kali- und Natronlauge, eine bemerkenswerthe Analogie des untersuchten Additionsproductes mit den unter anderen von Claus und Bernthsen vielfach untersuchten Chinolinalkylammoniumjodiden, deren Constitution Gegenstand einer interessanten Controverse geworden ist.

Leider ist es mir bisher nicht gelungen, die freie Base in unzersetzttem Zustande zu isoliren, doch sind dahinzielende Versuche noch im Gange.

Mit Brom und Jod bildet die Methyljodidverbindung ebenso wie das Hexamethylenamin eine ganze Reihe von Additionsproducten, über welche ich später berichten werde.

#### Hexamethylenaminäthyljodid, $C_6H_{12}N_4C_2H_5J$ .

Eine Mischung von Aethyljodid mit Hexamethylenamin in absolut alkoholischer Lösung reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, schneller, wenn man sie 5—10 Minuten bei 100° digerirt. Man erhält weisse Nadeln, welche dem Methyljodidkörper an Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich sind, sich bei 130° gelb färben, bei 133° zu einer gelbrothen Flüssigkeit schmelzen und sich wenige Grade über dem Schmelzpunkt zersetzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

|   | Gefunden | Ber. für $C_6H_{12}N_4J$ |
|---|----------|--------------------------|
| J | 42.69    | 42.90 pCt.               |

**Dihexamethylenaminmethylenjodid,  $(C_6H_{12}N_4)_2CH_2J_2$ .**

Da nach kurzer Digestion der beiden Componenten in alkoholischer Lösung bei  $100^\circ$  eine Reaction kaum begonnen hatte, ein längeres Erhitzen mit Alkohol aber nach den bei der Methyljodidverbindung gemachten Erfahrungen nicht rathsam erschien, so wurde die Mischung beider Substanzen in Chloroform gelöst und 2 Stunden bei  $100^\circ$  unter Druck digerirt. Es hatten sich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt  $165^\circ$  ausgeschieden, die sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösten und nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  ergaben:

J 46.56; berechnet für  $C_{12}H_{24}N_8J_2$  46.35 pCt.

Es sind also trotz des angewandten Ueberschusses von Methylenjodid zwei Moleküle Hexamethylenamin mit einem Molekül Methylenjodid zusammengetreten. Auch aus diesem Körper wird der gesammte Jodgehalt schon in der Kälte durch Silbernitrat ausgefällt; die Verbindung ist also das jodwasserstoffsäure Salz einer zweisäurigen Base.

Entsprechende Versuche mit Aethylenbromid, Aethylenjodid und Jodoform, ferner das Studium der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Phenylsenföl auf Hexamethylenamin sind in Angriff genommen.

**386. F. Münchmeyer: Einwirkung von Hydroxylamin auf Bi-Ketone.**

(Eingegangen am 2. Juli.)

Wie ich schon in meiner ersten kurzen Notiz über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand hervorhob, bedarf die Frage, welche Doppelketone sich mit 2 und welche nur mit einem Molekül Hydroxylamin sich verbinden, einer erneuten Untersuchung, nachdem Paal durch Umwandlung des Acetonylacetons in ein Dioxim zuerst gezeigt hat, dass die benachbarte Stellung der Carbonylgruppen jedenfalls nicht einzig die Bildung von Dioximen bedingt. Trotzdem blieb bis jetzt die Thatsache bestehen, dass alle untersuchten Ketone, welche die Gruppe  $CO---CO$  enthalten, Dioxime bilden, während solche, die die beiden Carbonylgruppen getrennt enthalten, der grossen Mehrzahl nach nur mit einem Molekül Hydroxylamin reagiren.

Ich habe es daher unternommen, verschiedene Bi-Ketone auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu prüfen und bin zu ganz über-