höchst intensiven süßen Geschmack. Der Luft ausgesetzt verdampft sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam, wobei sie gleichzeitig eine theilweise Zersetzung erleidet und stets einen geringen, aus Borsäure bestehenden Rückstand läßt. Ihr Dampf schmeckt intensiv süß. Sie röthet Lackmuspapier, obgleich in anderen Beziehungen ihre sauren Eigenschaften sehr zurücktreten. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei gelindem Erhitzen schmilzt sie leicht, und bei höherer Temperatur siedet sie unter theilweiser Zersetzung.

Wir sind jetzt beschäftigt mit dem weiteren Studium dieser Körper und der entsprechenden Reactionen des Zinkäthyls auf die Aether der Kieselsäure, Kohlensäure und Oxalsäure.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan.

1. Ueber ein neues Methylenderivat;

von Prof. Dr. A. Butlerow.

Nach meinen früheren Angaben *) weiß man, daß das trockene Ammoniakgas eine starke Einwirkung auf Dioxy-methylen ausübt. Gegenwärtig habe ich das Product dieser Reaction untersucht und bin zu einem unerwarteten Resultate gelangt: der neue Körper zeigt nämlich keine Analogie mit

*) Diese Annalen CXI, 249 f.

den neulichst von Wurtz dargestellten Sauerstoffbasen, was doch der Fall sein müßte, wenn das Dioxymethylen Methylenäther wäre. Die von mir beobachteten Thatsachen sprechen aber für eine Analogie zwischen dem Dioxymethylen und dem Glyoxal von Debus, da der neue Körper der Zusammensetzung und Bildungsweise nach eine dem Glycosin analoge Base zu sein scheint. — Leitet man vorsichtig trockenes Ammoniakgas über gepulvertes trockenes Dioxymethylen, so erhöht sich die Temperatur und es entwickelt sich Wasserdampf, der sich an den Wänden des Gefäßes in Tropfen niederschlägt. Erhitzt man die Substanz zu Ende der Operation ein wenig, so wird das Dioxymethylen vollständig in ein Magma körniger Krystalle verwandelt. Bei der Behandlung des entstandenen Productes mit kochendem Alkohol wird eine Auflösung erhalten, aus welcher nach dem Filtriren die neue Base theils bei dem Abkühlen, theils beim freiwilligen Abdampfen im reinen Zustande auskrystallisirt. — Sie bildet farblose durchsichtige, stark glänzende, ziemlich stumpfe Rhomboëder und kurze Prismen. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt sie keinen, beim Erhitzen aber einen besonderen unangenehmen, an Mäuse und gesalzenen Fisch mahnenden Geruch. Schon bei 100° sublimirt die Base langsam und bildet dabei kleine, sehr gut ausgebildete Krystalle, die beinahe einen Diamantglanz besitzen. In kleiner Quantität stark erhitzt verflüchtigt sich die Base und bildet ein krystallinisches Sublimat; in größerer Menge läßt sie sich aber nicht unverändert sublimiren, sie bräunt sich und wird größtentheils zersetzt. In Wasser und in kochendem Alkohol ist die Substanz leicht, in kaltem Alkohol weniger löslich und fast unlöslich in Aether. Sie besitzt entschiedene basische Eigenschaften und giebt mit Reagenspapier eine deutlich alkalische Reaction. Ihre chlorwasserstoffsäure Verbindung ist sehr löslich in Wasser, aber wenig löslich in Alkohol, und

daher erhält man dieselbe leicht in Form weißer langer prismatischer Nadeln, wenn man zur alkoholischen Lösung der Base einige Tropfen wässriger Salzsäure zusetzt. Dieses Salz ist nicht flüchtig, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dabei vollständig. Die wässrige Lösung des Salzes verändert sich beim Kochen, indem sich ein starker Dioxymethylengeruch entwickelt; eben so verhält sich die wässrige Lösung der Base beim Kochen mit einigen anderen Säuren. — Mit Platinchlorid giebt die Lösung der salzsauren Verbindung einen blafsorangefarbenen Niederschlag, der zuweilen kleine Octaëder und Tetraëder bildet. Kaltes Wasser löst dieses Doppelsalz fast gar nicht, kochendes Wasser zersetzt es, indem sich Dioxymethylengeruch entwickelt. Auf einem Platinblech erhitzt schmilzt das Salz, zersetzt sich und stößt den charakteristischen Geruch der Base aus. — Die Zusammensetzung der Base ist $C_6H_{12}N_4$. Bei 100° getrocknet gab sie bei der Analyse folgende Resultate :

1) 0,1593 Grm. Substanz gaben 0,2938 Kohlensäure und 0,1265 Wasser.

2) 0,1025 Grm. Substanz gaben 0,1940 Kohlensäure und 0,0810 Wasser.

3) 0,2040 Grm. Substanz lieferten 74,5 CC. Stickstoffgas (feucht gemessen) bei 24° und 749,6 MM. Barometerhöhe.

Dieses giebt in Procenten :

	Gefunden			Berechnet
	1.	2.	3.	
C_6	51,16	51,70	—	51,42
H_{12}	8,78	8,78	—	8,57
N_4	—	—	40,05	40,00.

Das bei 100° getrocknete chlorwasserstoffsäure Salz entsprach der Formel $C_6H_{12}N_4, HCl$, welche aus den Chlorbestimmungen abgeleitet wurde.

In Procenten :

	Gefunden		
	1.	2.	Berechnet
Cl	20,31	20,59	20,11.

Es wäre demnach möglich, die Formel der Base vom vierfachen Ammoniaktypus, in welchem aller Wasserstoff durch Methylen ersetzt ist, abzuleiten; sie müßte dann den Namen Hexamethylentetramin bekommen. Man weiß jedoch, daß jedes in einer Base enthaltene Stickstoffatom nicht in gleichem Maße zu ihrem Sättigungsvermögen beiträgt, und meines Dafürhaltens wäre es passender, wenn man die Namen der Diamine, Triamine u. s. w. ausschließlich für diejenigen Basen brauchte, welche wirklich zwei-, dreisäurig u. s. w. sind, und wenn man die typischen Formeln aller Basen so schriebe, daß die Quantität der dem Typus zugehörenden Stickstoffatome das wirkliche Sättigungsvermögen ausdrückt. — Da die neue Base einsäurig ist, so schlage ich vor, dieselbe einfach Hexamethylenamin zu nennen, oder — wenn man auch die Anwesenheit der drei zu dem Sättigungsvermögen nicht beitragenden Stickstoffatome ausdrücken will — mit dem Namen Triazohexamethylenamin zu bezeichnen. Die

rationelle Formel wäre $\frac{2(\text{CH}_2)}{2(\text{CH}_2)} \frac{\text{N}}{\text{N}} \text{N}$, welche vom einfachen

Ammoniaktypus, wo 3 Atome des einbasischen Dimethylenammoniums den Wasserstoff ersetzen, abgeleitet ist. — Die Bildungsweise des Hexamethylenamins ist der des Glycosins von Debus analog; beide bilden sich, indem der ganze Sauerstoffgehalt der organischen Substanz als Wasser eliminiert wird :

Beide Körper geben seltene Beispiele sauerstofffreier Basen, die 4 Atome Stickstoff enthalten; das Hexamethylenamin ist aber ein- und das Glycosin zweisäurig. Vergleicht man nun das Dioxymethylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ mit dem Glyoxal $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$,

so sieht man, daß hier durch Verminderung des Wasserstoffgehaltes auf 2 Atome das Sättigungsvermögen der bei der Einwirkung des Ammoniaks entstehenden Base um eine Einheit vergrößert wird. Dieser Umstand scheint mir der Beachtung werth und ich halte es für wahrscheinlich, daß derselbe in Zukunft eine gewisse theoretische Bedeutung gewinnen wird.

Erhitzt man das Hexamethylenamin mit Jodäthyl oder Jodmethylen, so bilden sich jodhaltige krystallinische Producte. Das Studium dieser Verbindungen und das der Einwirkung der zusammengesetzten, besonders der tertiären, keinen typischen Wasserstoff enthaltenden zusammengesetzten Ammoniake wird nicht uninteressant sein. Wegen der zwischen dem Glyoxal und Dioxymethylen bestehenden Analogie bietet aber das Studium der Einwirkung fixer Alkalien auf das letztere ein besonderes Interesse, und ich hoffe meine Arbeiten in dieser Richtung bald fortsetzen zu können.

Schon früher habe ich mitgetheilt *), daß das zweifach-essigsäure Methylglycol, mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° erhitzt, sich auflöst und zersetzt. Die so erhaltene Auflösung unter der Glocke einer Luftpumpe abgedampft liefert einen weißen starren Rückstand. Derselbe ist, wie ich mich jetzt überzeugt habe, nichts anderes als Dioxymethylen :

Das Dioxymethylen absorbiert trockenes Chlorwasserstoffgas und bildet damit eine ölförmige Verbindung, die schwerer

*) Diese Annalen CXI, 245.

als Wasser ist. Diese Verbindung ist wenig beständig; an der Luft stößt sie Chlorwasserstoff aus und Wasser zersetzt sie bald gänzlich, indem Dioxymethylen abgeschieden wird.

Kasan, den $\frac{19. \text{ Juni}}{1. \text{ Juli}}$ 1860.

2. Zur Geschichte des Acetylaldehyds;

von *W. Morkownikoff*.

Nachdem die Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, daß die Aldehyde durch directe Vereinigung und ihre Haloïdderivate durch doppelte Zersetzung mit den einbasischen Säuren eine Reihe Verbindungen zu geben im Stande sind, die den zusammengesetzten Aethern der zweibasischen Alkoholradicale isomer sind, erschien es nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob sich nicht auch analoge Verbindungen mit zweibasischen Säuren darstellen lassen. — Im Nachstehenden theile ich einige Versuche mit, die ich zu diesem Zwecke anstellte, die mich aber leider zu keinem bestimmten Resultate geführt haben. — Ich suchte eine Verbindung des Essigsäure-Aldehyds mit Oxalsäure zu bekommen, indem ich seine Haloïdderivate auf oxalsaures Silberoxyd einwirken liefs. Das sogenannte Chloräthyliden (einfach-gechlortes Chloräthyl) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ wirkt bei 100° auf das oxalsaure Silber nicht ein, dagegen zeigt Bromäthyliden eine sehr starke Reaction. Um die sehr stürmische Einwirkung zu mäßigen, liefs ich die Reaction unter Steinöl, Benzol (käuflchem), oder unter Aether vor sich gehen; im letzten Falle in zugeschmolzenen Glasröhren, welche im Wasserbade erhitzt wurden. Der