scheinung, welche als Vermehrung des Dissociationsgrades des Sulfurylchlorids bezeichnet werden kann.

4. Die verstärkte chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ist in Folge dieser Bildung von freiem Chlor leicht verständlich.

5. Die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids gehört demnach nicht zu den »rein katalytischen«, da sich der Katalysator »am Gleichgewicht mitbetheiligt«; sie zeigt aber auch wesentliche Unterschiede von den bisher untersuchten »Uebertragungskatalysen«.

6. Verfasser schlägt deshalb vor, alle diejenigen Katalysen, welche sich auf eine Vermehrung des Dissociationsgrades einer der reagirenden Substanzen zurückführen lassen, unter dem Namen »Dissociationskatalysen« zusammenzufassen und diese den »Uebertragungskatalysen« an die Seite zu stellen oder als besondere Gruppe unterzuordnen.

731. Ludwig Knorr und Henry W. Brownson:
Ueber Alkoholbasen aus Aethylendiamin und über das Aethylenbismorpholin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. December 1902.)

Aethylendiamin und Aethylenoxyd vereinigen sich in wässriger Lösung lebhaft unter Bildung von Alkoholbasen, von denen sich das *Monoäthanoläthylendiamin* und das *Tetraäthanoläthylendiamin* leicht isoliren liessen. Letztere Base konnte in der bekannten Weise durch Erhitzen mit Schwefelsäure in das *Aethylenbismorpholin* verwandelt werden.

Monoäthanol äthylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Eine Auflösung von 17 g Aethylendiamin (4 Moleküle) in 100 cm³ Wasser wurde unter guter Kühlung allmählich mit 2.5 g Aethylenoxyd (1 Molekül) versetzt.

Nach zehnstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reactionsproduct der fractionirten Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des Wassers und des überschüssigen Aethylendiamins hinterblieb das *Monoäthanoläthylendiamin*, welches unter 752 mm Druck bei 238—240° (F. g. i. D.) überging.

0.1562 g Sbst.: 0.2632 g CO₂, 0.1616 g H₂O. — 0.1149 g Sbst.: 27.2 cm³ N (22°, 753 mm).

C₄H₁₂O N₂. Ber. C 46.15, H 11.54, N 26.92.

Gef. » 45.96, » 11.49, » 26.56.

Das Monoäthanoläthylendiamin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. In Wasser und Alkohol ist es leicht, in Aether schwer löslich. Es zieht begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an.

Die Gewichtszunahme von 0.2416 g Monoäthanoläthylendiamin nach dreiviertelstündigem Stehen an der Luft betrug 0.0432 g; nach 13 $\frac{1}{2}$ Stunden 0.0783 g, und nach 16 Stunden 0.2494 g.

Das *Chloroplatinat* des Monoäthanoläthylendiamins ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in würfelförmigen, hellgelben Krystallen vom Zersetzungspunkt 249°.

0.0891 g Sbst.: 0.0266 g Pt.

$C_4H_{14}ON_2.PtCl_6$. Ber. Pt 37.95. Gef. Pt 38.49.

Tetraäthanol-äthylendiamin,

Zu einer in einer Kältemischung gekühlten Auflösung von 4.4 g Äthylendiaminhydrat in 40 ccm Wasser wurden 13.8 g Äthylenoxyd gefügt.

Die Reaction war nach 4 Stunden vollendet. Nach dem Abdestilliren des Wassers hinterblieb das Tetraäthanoläthylendiamin in reinem Zustande. Um die letzten Spuren Wasser zu beseitigen, wurde der ölige Rückstand bei stark vermindertem Druck über 100° erwärmt. Von einer Destillation musste Abstand genommen werden, da die Base nicht unzersetzt siedet.

0.2046 g Sbst.: 0.3800 g CO_2 , 0.1825 g H_2O . — 0.2130 g Sbst.: 22 ccm N (23°, 754 mm.).

$C_{10}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 50.85, H 10.16, N 11.86.

Gef. » 50.83, » 9.92, » 11.60.

Das Tetraäthanoläthylendiamin ist ein dickflüssiges, basisches Oel von schwachem Geruch. Es zieht Wasser und Kohlensäure aus der Luft an.

0.2032 g der Base nahmen beim Stehen an der Luft während einer Stunde um 0.0062 g, während 16 Stunden um 0.034 g an Gewicht zu.

In Wasser und Alkohol löst sich das Tetraäthanoläthylendiamin spielend leicht auf. In Aether ist es schwer löslich.

Das *Chloroplatinat* des Tetraäthanoläthylendiamins ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwerer löslich. Es krystallisirt in rhombischen Krystallen vom Zersetzungspunkt 196°.

0.2113 g Sbst.: 0.0644 g Pt.

$C_{10}H_{26}O_4N_2.PtCl_6$. Ber. Pt 30.18. Gef. Pt 30.47.

Eine Lösung von 5 g Aethylendiaminhydrat (1 Mol.) in 40 ccm Wasser wurde unter guter Kühlung mit 11.4 g Aethylenoxyd (4 Mol.) versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung mit 115 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und im Einschlussrohr 18 Stunden auf 160—170° erhitzt. Der Reactionsflüssigkeit wurde nach dem Uebersättigen mit Alkali die Base mit Aether entzogen. Die über Aetzkali getrocknete ätherische Lösung hinterliess das Aethylenbismorpholin in einer Ausbeute von 85 pCt. der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether wurde die Base als weisse, geruchlose, krystallinische Masse gewonnen.

0.1263 g Sbst.: 0.2788 g CO₂, 0.1131 g H₂O. — 0.1393 g Sbst.: 18 ccm N (24°, 749 mm).

C₁₀H₂₀O₂N₂. Ber. C 60.00, H 10.00, N 14.00.

Gef. » 60.20, » 9.97, » 14.27.

Das Aethylenbismorpholin schmilzt bei 74° und siedet bei 153—154° (F. g. i. D.) unter 9 mm Druck. Seine Dämpfe besitzen einen stark basischen Geruch und rauchen an der Luft. Mit Wasserdämpfen ist die Base sehr langsam flüchtig. In Wasser und Alkohol löst sie sich leicht auf. Sie kann aus Aether oder Ligroin umkrystallisirt werden. Selbst aus verdünnten wässrigen Lösungen wird sie durch starke Kalilauge als weisse, krystallinische Masse abgeschieden.

Das *Hydrochlorat* des Aethylenbismorpholins wurde durch Eindampfen der Base mit überschüssiger Salzsäure gewonnen. Es ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Aus einer verdünnten alkoholischen Lösung krystallisirt es in rhombischen Tafeln oder in Nadeln. Das Salz kann sublimirt werden. Seine wässrige Lösung reagirt sauer.

0.2573 g Sbst.: 0.2670 g AgCl.

C₁₀H₂₀O₂N₂ · 2HCl. Ber. Cl 25.97. Gef. Cl 25.65.

Das *Chloroplatinat* ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heissem Wasser fällt es in Form gelber Prismen aus, welche bei 257° unter Zersetzung schmelzen.

0.1008 g Sbst.: 0.0322 g Pt.

C₁₀H₂₂O₂N₂ · PtCl₆. Ber. Pt 31.88. Gef. Pt 31.94.

Das *Chloraurat* scheidet sich aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Goldchloridlösung in hellgelben, rhombischen Nadeln vom Zersetzungspunkt 197° ab.

0.1738 g Sbst.: 0.0776 g Au.

C₁₀H₂₂O₂N₂ (AuCl₄)₂. Ber. Au 44.66. Gef. Au 44.64.

Das *Dipikrat* des Aethylenbismorpholins, C₁₀H₂₀O₂N₂ · 2 C₆H₅(NO₂)₃.OH, erhält man aus der Base bei Anwendung einer concen-

tritten, wässrigen Lösung von überschüssiger Pikrinsäure. Das Salz fällt sofort in gelben rhombischen Tafeln vom Zersetzungspunkt $230-236^{\circ}$ aus. Ein mit Wasser ausgewaschenes Präparat wurde analysirt.

0.0689 g Sbst.: 10.1 ccm N (16° , 756 mm).

$C_{22}H_{26}O_{16}N_8$. Ber. N 17.02. Gef. N 16.99.

Monopikrolonat, $C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$.

Versetzt man eine concentrirte alkoholische Lösung von überschüssiger Pikrolonsäure mit einer alkoholischen Auflösung der Base, so scheidet sich sofort das Monopikrolonat in Form goldgelber Nadeln vom Zersetzungspunkt 258° aus.

0.1647 g Sbst.: 26.9 ccm N (16° , 756 mm). — 0.0801 g Sbst.: 12.6 ccm N (16° , 756 mm).

$C_{20}H_{28}O_7N_6$. Ber. N 18.19. Gef. N 18.30, 18.24.

Das *Dijodmethylat* des Aethylenbismorpholins, $C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot 2CH_3J$, erhält man bei Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf die Base als eine weisse, krystallinische Masse. Es krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden, rhombischen Tafeln vom Zersetzungspunkt ca. 262° .

0.4597 g Sbst.: 0.4450 g AgJ.

$C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot 2CH_3J$. Ber. J 52.28. Gef. J 52.31.

Das Aethylenbismorpholin giebt mit einigen Alkaloidreagentien charakteristische Fällungen:

Eine Lösung der Base 1 : 1000, mit Quecksilberchlorid versetzt, lässt nach einigen Secunden hübsche Nadelchen ausfallen, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

Phosphormolybdänsäure fällt die Lösung der Base bis zur Verdünnung 1 : 10000.

Kaliumwismuthjodid erzeugt eine orange Fällung, welche noch bei der Verdünnung 1 : 5000 eintritt.

Kaliumquecksilberjodid fällt einen weissen Niederschlag, wahrnehmbar bis zur Verdünnung 1 : 50000.

Pikrinsäurelösung fällt aus einer einprocentigen Lösung der Base ein öliges, rasch krystallisirendes Pikrat, leicht löslich im Ueberschuss der Base; die Fällung ist noch deutlich bei der Verdünnung 1 : 500, nicht mehr bemerkbar bei der Verdünnung 1 : 1000.

Alkoholische Pikrolonsäure-Lösung fällt das Pikrolonat bis zur Verdünnung 1 : 100000.

Nessler's Reagens giebt eine weisse Fällung, die bei der Verdünnung 1 : 10000 noch deutlich ist.

Bromwasser erzeugt einen orangerothern, flockigen Niederschlag, noch deutlich bei der Verdünnung 1 : 100000.