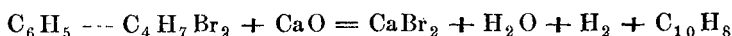


auch Naphtalin liefern wird. Zu dem Ende habe ich in einer Glasröhre einige Gramme des festen Phenylbutylenbromids mit Kalk gemischt und über einer Schicht reinen Kalkes der Destillation unterworfen. Das erhaltene Produkt war anfangs flüssig, jedoch nach dem Abblasen der flüchtigeren Verunreinigungen krystallisirte es in feinen Blättchen, die den charakteristischen Geruch des Naphtalins besaßen. Sie wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst, der Sublimation unterworfen und auf diese Weise habe ich einen Körper erhalten, der seinem Geruch, Krystallform und seinem Schmelzpunkt nach vollkommen mit dem Naphtalin übereinstimmte. Die Reaction erfolgte also auch hier, grösstentheils nach der Gleichung:



Endlich kann ich noch erwähnen, dass bei der Einwirkung des Broms sich das siedende Cymol (aus Kampher) ähnlich wie die anderen Kohlenwasserstoffe verhält; die dabei entstehenden Produkte habe ich jedoch nicht näher untersucht.

Lemberg, 10. Februar 1876.

## 69. O. Wallach und P. West: Zur Kenntniss des Aethyl- und des Methyl-Oxamethan.

(Eingegangen am 17. Februar.)

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> ist bereits angezeigt worden, dass durch Einwirkung von trockenem Aethylamin auf Aethyloxalat

hauptsächlich Monoäthyloxamethan  $\begin{array}{c} \text{CONHC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  entsteht und es

wurden damals auch schon die Folgerungen hergeleitet, welche sich aus dieser Thatsache für die Reindarstellung der Aethylbasen ergeben.

Seitdem haben wir den Monoäthyloxaminsäureäther, welcher sich in reichlicher Menge gewinnen lässt, auch nach anderen Richtungen hin untersucht.

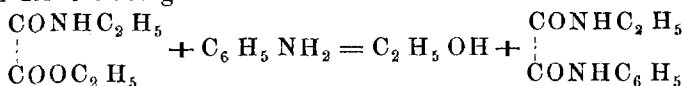
Durch Einwirkung von Aminen auf denselben erhält man leicht gemischte substituirte Oxamide. Das durch Einwirkung von Ammoniak entstehende Monoäthyloxamid haben wir schon beschrieben<sup>2)</sup>; ferner gab uns Anilin und Aethyloxamethan:

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, 760.

<sup>2)</sup> Ebend. 762.

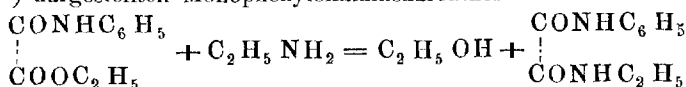
## Aethylphenyloxamid

nach der Gleichung:



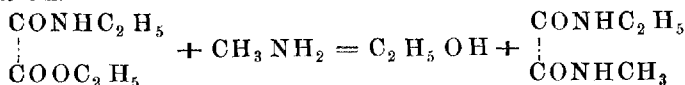
Diese Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, kann aber aus Alkohol in weissen, seideweichen, glänzenden Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 169° liegt.

Derselbe Körper ist, zum Zweck weiterer Untersuchung, früher schon von dem Einen von uns auf anderem Wege gewonnen worden und zwar durch Wechselwirkung von Aethylamin auf den von Klinger<sup>1)</sup> dargestellten Monophenyloxaminsäureäther:



## Methyläthyloxamid.

Methylamin wirkt auf Aethyloxamethan in ganz analoger Weise leicht ein.

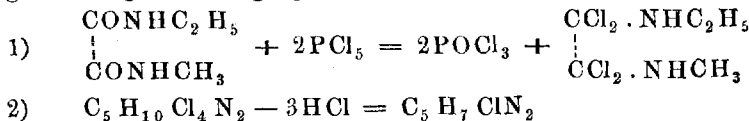


Das Methyläthyloxamid ist dem Monoäthyloxamid und dem Diäthyloxamid sehr ähnlich. Es sublimirt leicht, löst sich in heissem Wasser, lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol reinigen und schmilzt bei 155–157°.

Von besonderem Interesse war für uns das Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Verbindung. Mit letzterem Reagens hatten sich aus dem Diäthyl<sup>2)</sup> und dem Dimethyloxamid<sup>3)</sup> Basen von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClN}_2$  darstellen lassen. Einer entsprechenden Reaction musste das Methyläthyloxamid fähig sein. Thatsächlich verlief auch die Einwirkung des Phosphorpentachlorid ganz in der erwarteten Weise. Es entstand das salzsaure Salz des

Chloroxalmethäthylin  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClN}_2$ 

gemäss folgenden Vorgangs:



Die freie Base, mit Alkali abgeschieden, einige Zeit mit festem Kali digerirt und dann über Aetzbaryt rectificirt, siedete grösstentheils

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, 310.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VII, 327.

<sup>3)</sup> Diese Ber. VII, 1783.

zwischen 212—213°. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit, welche in ihren physikalischen Eigenschaften mehr Aehnlichkeit mit dem Chloroxalmethylin als mit dem Chloroxaläthylin hat. Sie ist mischbar mit Wasser und scheidet sich aus erwärmten, wässrigen Lösungen nicht ohne weiteres aus. Bei niederer Temperatur wird sie fest.

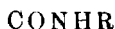
Das salzsaure Salz  $C_5H_7ClN_2 \cdot HCl$  krystallisirt beim Stehen über Schwefelsäure und ist wasserfrei äusserst hygroskopisch.

Das Platinsalz  $[C_5H_7ClN_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$  lässt sich gut aus wässrigem Alkohol umkrystallisiren und bildet grosse, derbe Tafeln.

Die Jodmethyl-Verbindung  $C_5H_7ClN_2 \cdot JCH_3$  ist sehr beständig, löst sich leicht in Wasser und wird durch Krystallisation aus Alkohol am besten gereinigt.

Die Reactionen der Base in wässriger Lösung gegen Metallsalze und Fällungsmittel zeigen mit denen der schon bekannten Homologen vollständige Aehnlichkeit. Näher untersucht wurde das Silbersalz  $C_5H_7ClN_2 \cdot NO_3 Ag$ . Es krystallisirt in schönen, durchsichtigen Prismen.

Mit der Darstellung des Chloroxalmethäthylin ist der Beweis vervollständigt, dass aus substituirten Amidinen der Oxalsäurereihe von



der allgemeinen Formel (wo unter R und R' zunächst beliebige Amin-Reste der Fettsäurereihe verstanden werden sollen) sich

eine homologe Basenreihe herleiten lässt, deren einzelne Glieder sich um die Differenzen  $CH_2$  von einander unterscheiden und welchen die allgemeine Formel  $C_nH_{2n-3}ClN_2$  zukommt.

Als erste Repräsentanten dieser Reihe sind nun bekannt:

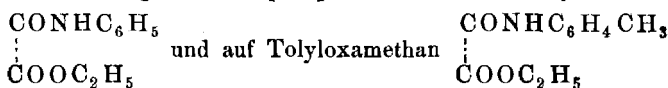
Chloroxalmethylin =  $C_4H_5ClN_2$  Siedep. 204—201°

Chloroxalmethäthylin =  $C_5H_7ClN_2$  - 212—213°

Chloroxaläthylin =  $C_6H_9ClN_2$  - 217°.

#### Aethyloxamethanchlorid.

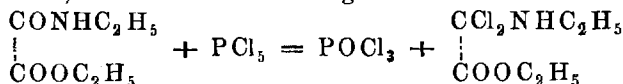
Klinger<sup>1)</sup> hat im hiesigen Laboratorium nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylloxamethan



sich gut charakterisirte, wenn auch sehr unbeständige Amid- und Imidchloride bilden, dass diese Chloride sich aber beim trocknen Erhitzen vollständig zersetzen, ohne dass dabei basische Verbindungen auftreten. Es war zu untersuchen, ob das Methyloxamethan sich ähnlich verhalten, oder andere Umsetzungsverhältnisse zeigen würde.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, 310.

Mit trockenem Petroleumäther gemengter Monoäthylloxaminsäure-äther wirkt glatt auf ein Mol. Phosphorpentachlorid ein. Es entsteht eine klare Flüssigkeit, aus der sich, je nach der Verdünnung derselben, sehr grosse durchsichtige Prismen oder nadelförmige Krystalle absetzen, wenn man in einer Kältemischung abkühlt. Die Analyse dieser Krystalle, welche ganz das Verhalten der früher beschriebenen Amidchloride zeigen, führte genau auf die Formel des Methyloxamethandichlorid, welches demnach in folgender Weise entstanden ist:

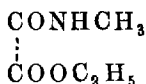


Bei vorsichtigem längeren Erhitzen des trocknen Dichlorids auf 100° tritt Zersetzung ein. Es entweicht in regelmässigem Strom Salzsäure, Chloräthyl und etwas Kohlensäure, während eine schmierige, halb feste Masse zurückbleibt. Aus dieser kann in sehr geringer Quantität ein sublimirbarer, über 200° schmelzender Körper gewonnen werden, doch reichte die so erhaltene Menge zu einer Analyse nicht hin. Eine Verbindung mit basischen Eigenschaften scheint aber auch in diesem Falle so wenig wie bei den entsprechenden Oxamethanchloriden der Benzolreihe zu entstehen.

#### Methyloxamethan.

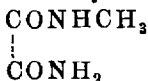
Es war nicht ohne Interesse, die Darstellung dieses Körpers auf demselben Wege zu versuchen, auf welchem auch die Darstellung des Äthylloxamethans gelungen war. Thatsächlich vollzieht sich die Umsetzung in analoger Weise, wenn man gasförmiges Methylamin in Oxaläther einleitet.

Das Methyloxamethan



wird unter 0° fest, schmilzt aber bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil wieder zu einem im Wasser löslichen Oel. Durch Doppelzersetzung mit Ammoniak und Aminen wurden aus dem Monomethylloxaminsäureäther folgende Verbindungen gewonnen:

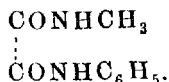
#### Monomethyloxamid



Mikroskopische Nadelchen, dem Oxamid schon sehr ähnlich, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt ungefähr<sup>1)</sup> 227—229°.

<sup>1)</sup> Wegen ihrer lockeren Beschaffenheit und leichten Sublimirbarkeit ist es sehr schwer, den Schmelzpunkt der meisten hier beschriebenen Verbindungen genau festzustellen.

## Phenylmethyloxamid



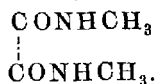
Dünne, weisse Nadelchen, leicht sublimirbar. Schmelzpunkt 171—173°.

## Methyläthyloxamid



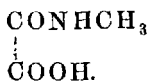
Identisch mit der aus Aethyloxamethan gewonnenen und oben beschriebenen Verbindung.

## Dimethyloxamid

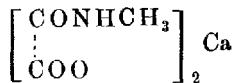


Krystallisirt am schönsten aus warmem Wasser. Schmelzpunkt 209—210°. Identisch mit dem aus Oxaläther und wässerigem Methylamin entstehenden Produkt.

## Monomethyloxaminsäure



Beim Schütteln mit ätzenden Alkalien wird der Methyloxaminsäureäther zersetzt und es bilden sich Salze der schon früher von Wurtz<sup>1)</sup> aus oxalsaurem Methylamin gewonnenen Methyloxaminsäure. Das Kalksalz



krystallisirt aus heissem Wasser in asbestartigen, wasserfreien Nadeln, beim langsamen Verdunsten aus kaltem Wasser wird jedoch ein wasserhaltiges Salz in sehr schönen Prismen erhalten. Die freie Säure, aus dem Kalksalz dargestellt, bildet dünne, weiche, sehr sublimirbare Nadeln.

<sup>1)</sup> Centralbl. 1851, 173.