

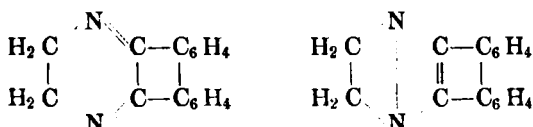
aus der Gefässwand beginnt die Verminderung der Alkalescentz des Blutes, welche bei dauernder Berührung mit den Geweben, durch deren, auch noch postmortal stattfindenden, oxydirenden Wirkung, hintangehalten wird, welche aber ausserhalb des Organismus im Blute nachgewiesen ist. Hiermit tritt die Bedingung ein, unter welcher das Wasserstoffhyperoxyd, welches sich in dem sich zersetzenden Blute, wie ich mit Hülfe meiner Reagentien wahrscheinlich gemacht habe, bildet, zu einer Eiweissgerinnung Veranlassung geben kann.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.
Berlin, den 25. Januar 1887.

65. Arthur T. Mason: Ueber Condensationsderivate des Aethylendiamins.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, condensirt sich das Aethylendiamin leicht mit dem Phenanthrenchinon zu einem gut krystallisirenden Körper, dessen Entstehungsweise auf die eine oder andere der folgenden zwei Formeln schliessen lässt:

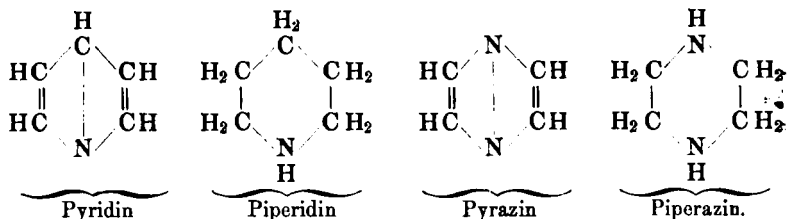


Dieser Körper erscheint als das Xenylenderivat (Xenylen gleich Diphenylen) einer vom Diäthylendiamin um minus vier Atome Wasserstoff verschiedenen Substanz. Letztere Substanz selbst ist offenbar ein Durchgangsproduct vom Diäthylendiamin zu einer zweisäurigen Nitrilbase, welche sich zum Diäthylendiamin so verhält wie das Pyridin zum Piperidin.

Nach Vorschlag des Hrn. Prof. Merz heisse ich die zweisäurige Nitrilbase, weil stickstoffreicher als das Pyridin, kurzweg »Pyrazin« und demgemäss ihr Hexahydrür, das Diäthylendiamin, welches dem Piperidin gegenübersteht, »Piperazin«²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 112.

²⁾ Nach der von Oekonomides über die Natur der Ketine ausgesprochenen Ansicht (diese Berichte XIX, 2524) erscheinen diese Basen als directe Homologe des Pyrazins — und wäre z. B. das einfache Ketin ein dimethylirtes Pyrazin, beziehungsweise ein Lutazin.



Das Product aus Aethylendiamin und Phenanthrenchinon ist hier-
nach zu bezeichnen als:

Xenylendihydropyrazin.

Von dieser Substanz wurde bereits erwähnt, dass sie nur schwach
basische Eigenschaften besitzt. Ihre Salzsäureverbindung zersetzt sich
in der That auch in trockener Luft, im Exsiccator, und verliert an-
dauernd Chlorwasserstoff.

Dagegen lässt sich das

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$,

unschwer rein darstellen.

Wird die Lösung des Xenylendihydropyrazins in absolutem
Alkohol mit concentrirter Salzsäure und dann mit Platinchlorid ver-
setzt, so scheiden sich bald kleine, feine, lichtgelbe Nadeln aus, welche
mit salzsäurehaltigem Weingeist abgewaschen wurden.

Der Platingehalt der bei 90° getrockneten Verbindung stimmte
auf obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
Platin	22.26	22.32 22.07 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in Salzsäure spärlich, in Weingeist fast
gar nicht löslich, durch heisses Wasser wird es unter Ausscheidung
von Base zersetzt.

Jodmethyl wirkte auf die Base bei 130° noch nicht ein. Hoch-
gradig beständig erwies sich diese gegen concentrirte Salzsäure — so
zwar, dass nach mehrstündigem Erhitzen auf 180°, ja 230° noch keine
Zersetzung erfolgt war.

Ganz anders verhält sich überraschender Weise das Condensations-
product des Aethylendiamins mit dem Benzil, welches daher nur
vorläufig:

Diphenyldihydropyrazin, $(C_6H_5)_2C_4H_4N_2$,

heissen mag.

Gleiche Moleküle reines Benzil (Schmelzpunkt 94 bis 95°) und
Aethylendiaminhydrat (soll fernerhin kurzweg Aethylendiamin genannt
sein) werden in alkoholischer Lösung circa eine halbe Stunde unter
Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten krystallisiren schöne gelbe Prismen
aus. Sie liessen sich selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus

warmem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, nicht völlig entfärben, sondern blieben schwach, aber nicht weiter veränderlich gelblich. Schmelzpunkt constant 160 bis 161°. — Ebendenselben Körper lieferten die verschiedenen Mutterlaugen.

Die Analyse des Präparats (bei 100° getrocknet) stimmte auf die erwartete Formel.

C ₁₆	192	82.05	81.72	81.93 pCt.
H ₁₄	14	5.98	6.18	5.94 „
N ₂	28	11.96	12.15	
	234	99.99	100.05	

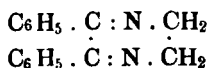
Der obige Körper löst sich nicht in Wasser, spärlich in kaltem, reichlich in warmem Alkohol und leicht in Aether oder Benzol. Durch selbst concentrirte Mineralsäuren wird er in der Kälte nicht aufgenommen, dagegen beim Erhitzen sofort in die Ausgangssubstanzen zersetzt. Ganz ähnlich verhielt sich der Körper in seinen Lösungen. Chlorwasserstoff fällt aus denselben (angewandt wurden die ätherische und benzolische Lösung) weisses, krystallinisches salzsaures Aethylendiamin und die Untersuchung des Filtrats führte zu einer mit dem Benzil offenbar identischen Substanz.

Ich habe das Diamin übrigens auch durch die Feststellung des Metallgehaltes seines Platindoppelsalzes, das Benzil (Schmelzpunkt 95°) elementaranalytisch nachgewiesen.

Berechnet für (C₂H₅N₂ · 2HCl) PtCl₄ 41.42 pCt. Platin; gefunden 41.22 pCt.

Berechnet für C₁₄H₁₀O₂ 80.0 und 4.76 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff; gefunden 79.62 und 5.11 pCt.

Vorausgeschickt sei hier, dass die Condensationsproducte des Aethylendiamins auch mit einwerthigen Aldehyden oder Ketonen von Mineralsäuren leicht zersetzt werden. Dadurch wird ziemlich wahrscheinlich gemacht, dass die Strukturverhältnisse des Products aus Benzil und Aethylendiamin nicht denen des sehr beständigen Xenylen-dihydropyrazins, sondern eher denen jener leicht zersetzlichen Verbindungen analog sein dürften, welcher Ansicht die folgende Formel entspricht:



Aethylendiamin und Aldehyde.

Die obigen Substanzen reagiren leicht, zum Theil schon in der Kälte unter Austritt von Wasser und Bildung von Producten, welche meistens gut krystallisiren. Säuren gegenüber sind sie, wie bereits erwähnt wurde, nur wenig beständig.

Benzaldehyd und Aethylendiamin.

Di-benzyliden-äthylendiamin: $C_2H_4(N:CH.C_6H_5)_2$.

Das Aethylendiamin und der Aldehyd wurden zu 1 und 2 Molekülen zusammengebracht, wobei sich eine geringe Erwärmung zeigte. Behufs Durchführung der Reaction habe ich circa eine halbe Stunde auf 120^0 erhitzt. Hierbei entwich Wasserdampf. Beim Erkalten erstarrte das obige Product zu einer krystallinischen Masse. Diese löste sich in Aether bis auf etwas öligen Rückstand. Ich habe die Lösung mit Chlorcalcium behandelt, dann in trockener Luft¹⁾ abdunsten lassen. Sie setzte grosse schwach gelbliche Tafeln ab, welche bei erneuter Krystallisation wieder aus Aether ganz farblos wurden. Die Krystalle schmolzen bei constant 53 bis 54^0 .

Zur Analyse diente über Schwefelsäure getrocknete Substanz.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	81.35	81.21 pCt.
H_{16}	16	6.78	7.15 „
N_2	28	11.86	11.90 „
	236	99.99	100.26 pCt.

Die Benzylidenverbindung löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Benzol. Sie verändert sich rasch beim Kochen mit Wasser, auch schon beim Lagern an feuchter Luft und entwickelt mit verdünnten Säuren sofort den Geruch nach Benzaldehyd, der sich in Oeltropfen ausscheidet, während die Lösung Aethylendiamin enthält.

Dasselbe ist auch durch Ausfällung mit Platinchlorid und Untersuchung des Niederschlags ermittelt worden.

Berechnet für $[C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl]PtCl_4$ 41.42, gefunden 41.45 pCt. Platin.

Cuminol und Aethylendiamin.

Di-isopropylbenzyliden-äthylendiamin:



Cuminol und Aethylendiamin wurden in berechneter Menge circa $\frac{1}{4}$ Stunde auf 120^0 erhitzt. Die beim Erkalten fest und krystallinisch gewordene Reactionsmasse ging durch Aether sehr leicht in Lösung und hinterblieb daraus in langen lichtgelblichen Nadeln. Da sich dieser Körper auch in Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther leicht löste, so wurde er behufs Reinigung mit nur wenig Aether angefeuchtet, scharf abgepresst und dieses Verfahren wiederholt. Ich erhielt ihn nahezu weiss und vom constanten Schmelzpunkt 63 bis 64^0 .

Analysirt wurde schwefelsäuretrockenes Präparat.

¹⁾ Durch den Ausschluss aller Feuchtigkeit werden sonst mögliche Zersetzungen vermieden. Ganz gleich, wie oben angegeben, verfuhr ich übrigens auch bei der Reindarstellung der Condensationsproducte anderer Aldehyde (als Bittermandelöl) mit dem Aethylendiamin.

	Berechnet		Gefunden
C ₂₂	264	82.50	82.24 pCt.
H ₂₈	28	8.75	8.80 „
N ₂	28	8.75	8.90 „
	320	100.00	99.94 pCt.

Ganz ähnlich wie das Dibenzyliden-äthylendiamin wird auch das Cuminolderivat beim Erhitzen mit Wasser und augenblicklich durch Säuren in die Ausgangsmaterialien unter Ausscheidung von Cuminol zersetzt.

Zimmtaldehyd und Aethylendiamin.
Di-phenylallyliden-äthylendiamin:
 $C_2H_4(N:CH:CH:CHC_6H_5)_2$.

Zimmtaldehyd und Aethylendiamin, je 1 und 2 Moleküle, reagiren beim Durchschütteln unter starker Wärmeentwicklung, so dass weitere Erwärmung unnöthig wird. — Die grosskrystallinisch erstarrte und kaum gefärbte Masse krystallisirte aus absolutem Aether in grossen farblosen Tafeln. Schmelzpunkt 109 bis 110°.

Zur Elementaranalyse diente schwefelsäuretrockene Substanz.

	Berechnet		Gefunden
C ₂₀	240	83.33	82.98 pCt.
H ₂₀	20	6.95	7.28 „
N ₂	28	9.72	9.99 „
	288	100.00	100.25 pCt.

Das Di-phenylallyliden-äthylendiamin löst sich nur mässig in Aether, aber reichlich in Weingeist und Benzol. Mit Säuren reagirt es leicht und scheidet Zimmtaldehyd aus.

Salicylaldehyd und Aethylendiamin.
Di-orthoxybenzyliden-äthylendiamin:
 $C_2H_4(N:CH:C_6H_4.OH)_2$.

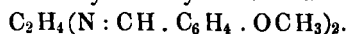
Werden der Salicylaldehyd und das Diamin (berechnete Mengen) in alkoholischer Lösung vermischt, so erfolgt sofort Gelbfärbung. Ich habe die Lösung noch kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt. Sie krystallisirte beim Erkalten in grossen gelben Tafeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, selbst unter Zusatz von Thierkohle, noch immer gleich gefärbt waren. Schmelzpunkt constant 125 bis 126°. Verbrannt bei 100° getrocknetes Präparat.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₆	192	71.64	71.63 pCt.
H ₁₆	16	5.97	6.39 „
N ₂	28	10.44	10.59 „
O ₂	32	11.94	—
	268	99.99	

Das Di-orthoxybenzyliden-äthylendiamin löst sich in kaltem Alkohol und Aether nur wenig, aber leicht beim Erwärmen und auch schon leicht in kaltem Benzol. Kalte verdünnte Mineralsäuren scheinen auf den Diorthokörper nicht einzuwirken, warme entfärben ihn rasch und zugleich erscheinen nach Salicylaldehyd riechende Oeltropfen. Die gelbe alkoholische Lösung der Oxybenzylidenverbindung wird schon durch wenige Salzsäuretropfen farblos — ohne Zweifel in Folge Zerfalls in die Ausgangssubstanzen.

Methylsalicylaldehyd und Aethylendiamin.

Di-orthomethoxybenzyliden-äthylendiamin:



Die berechneten Mengen Aethylendiamin und Methylsalicylaldehyd wurden kurze Zeit auf 120° erhitzt. Ich habe das beim Erkalten ölig gebliebene Product aus absolutem Alkohol in schön ausgebildeten, zunächst schwach bräunlichen, aber nach wiederholter Krystallisation ganz farblosen Rhomboëdern erhalten. Schmelzpunkt circa 113° . Bei Wasserbadtemperatur färbten sich die Krystalle etwas gelblich.

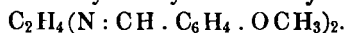
Analysenergebniss:

	Berechnet		Gefunden
C_{18}	216	72.97	72.66 pCt.
H_{20}	20	6.75	6.69 »
N_2	28	9.45	9.45 »
O_2	32	10.82	—
	296	99.99	

Das Derivat des Methylsalicylaldehyds löst sich ziemlich spärlich in Aether, aber leicht in Alkohol und Benzol. Säuren zersetzen es leicht.

Anisaldehyd und Aethylendiamin.

Di-paramethoxybenzyliden-äthylendiamin:



Bei der Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich zunächst wie bei derjenigen des isomeren Orthokörpers. Die (mittelst Chlorcalcium) von aller Feuchtigkeit befreite Reaktionsmasse krystallisirte aus einer Mischung von Benzol mit wenig Petroläther in grossen, nur schwach gelblichen Tafeln, deren Färbung sich beim wiederholten Umkrystallisiren nicht änderte. Schmelzpunkt 110 bis 111° .

Analysenergebniss mit bei 90° getrockneter Substanz.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
Gefunden	72.71	6.61	9.63 pCt.
Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ s. a. a. O.			

Das Di-paramethoxybenzyliden-äthylendiamin wird von Alkohol, Aether, auch von warmem Benzol leicht, von kaltem Benzol nur

spärlich gelöst. Mit Säuren zerfällt es rasch in Anisaldehyd und Aethylendiamin.

Phenylmethylketon und Aethylendiamin.

Di-methylbenzyliden - äthylendiamin: $C_2H_4(N:C<\overset{C\ H_3}{C_6H_5})_2$

Das Diamin und Keton — angewandt je 1 und 2 Moleküle — wirken unschwer auf einander ein. Sie wurden schliesslich kurze Zeit auf 120° erhitzt, bis das bei ihrer Reaction gebildete Wasser nahezu vollständig entwichen war. Beim Erkalten blieb das Reactionsproduct ölig. Ich habe es in Aether aufgenommen, von noch etwa vorhandener Feuchtigkeit durch Chlorcalcium befreit, die Lösung stark concentrirt und dann freiwilliger Verdunstung überlassen. Sie schied ganz weisse, in Nadeln krystallisirte und, wie die Analyse zeigte, direct reine Substanz aus.

Angewandt schwefelsäuretrockenes Präparat.

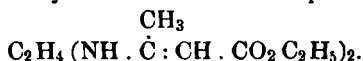
	Berechnet		Gefunden
C_{18}	216	81.82	81.50 pCt.
H_{20}	20	7.58	7.97 „
N_2	28	10.60	10.61 „
	264	100.00	100.08

Das Di-methylbenzyliden-äthylendiamin sintert von etwa 95° an, schmilzt aber völlig erst bei 103 bis 105° . Von Alkohol und Benzol wird es leicht gelöst, nur spärlich von Aether.

Nach Art der Condensationsproducte des Benzils und der Aldehyde mit dem Aethylendiamin ist auch das Derivat des Acetophenons leicht veränderlich. Beispielsweise krystallisirt es aus verdünntem Weingeist zunächst in Nadeln, aber die Krystalle verwandeln sich über Nacht in Oel — offenbar in Folge der Bildung des ursprünglichen Ketons und Diamins. Durch Säuren tritt diese Zersetzung sofort ein.

Acetessigester und Aethylendiamin.

Ester der Aethylendi-betaamidoalphacronsäure:



Dieser Ester ist, wie ich einer Mittheilung entnehme, zuerst von Hrn. Professor Gnehm in Basel dargestellt worden.

Ich habe, in der Hauptsache nach seinem Verfahren, Aethylendiamin in wenig Wasser gelöst, mit der theoretischen Menge Acetessigester versetzt und tüchtig geschüttelt. Bald, und schon in der Kälte, entstand eine weisse krystallinische Substanz, deren Menge rasch zunahm, so dass die Flüssigkeit förmlich erstarrte. Die Temperatur stieg hierbei nicht unerheblich.

Rascher noch vollzog sich obige Metamorphose beim gelinden Erwärmen.

An Hand der Erfahrung durch variirte Versuche ziehe ich aber doch vor, den Acetessigester im gleichen Volumen Weingeist zu lösen und mit der berechneten Menge Aethylendiamin zu vermischen. Die Mischung erwärmt sich und nach wenigen Minuten beginnt eine rasch fortschreitende Krystallisation aus grossen, ganz weissen Prismen.

Das in der einen oder andern Weise dargestellte Präparat wurde noch aus warmem Weingeist umkrystallisirt, so völlig rein in gut ausgebildeten Prismen erhalten. Schmelzpunkt constant 126 bis 127°.

Die Analyse (von bei 100° getrockneter Substanz) entsprach der erwarteten Formel:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₄	168	59.15	58.84 pCt.
H ₂₄	24	8.45	8.67 „
N ₂	28	9.85	9.90 „
O ₄	64	22.53	—
	284	99.99 pCt.	

Der Ester der Aethylendi-betaamidoalphacrotonsäure ¹⁾ löst sich nicht in Wasser, wenig in Ligroin, ziemlich spärlich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in den warmen Flüssigkeiten.

Durch verdünnte kalte Salzsäure geht der Ester klar in Lösung, aber concentrirte Säure bewirkt dessen Zerfall in Acetessigester, welcher sich ausscheidet, und in salzsaures Aethylendiamin. Letzteres ist mit Platinchlorid gefällt worden.

Platingehalt des scharf getrockneten Niederschlages 41.33 pCt., berechnet für das Doppelsalz des Diamins 41.42 pCt.

Die dem Ester zu Grunde liegende Aethylendi-amidocrotonsäure kann unschwer isolirt werden und ohne dass es nöthig wäre, jenen Ester separat darzustellen, sondern es reicht aus, Acetessigester und Aethylendiamin unter Verschluss über 100° zu erhitzen.

Ohne Zweifel entsteht zunächst der Ester der Aethylendi-amidocrotonsäure und ausserdem Wasser, welches diesen Ester in die Säure und in Weingeist zersetzt.

Behufs Erlangung der Säure wird Aethylendiamin mit dem dreifachen Gewicht Acetessigester etwa 3 Stunden auf 120° oder besser nur eine Stunde auf 140° erhitzt. Die erkaltete Versuchsröhre enthielt eine feste rothbraune, aus Krystallschuppen gebildete Masse. Beim Oeffnen des Rohres entwich ziemlich viel Kohlendioxyd. Die

¹⁾ Nach neueren Mittheilungen, besonders von Kuckert (diese Berichte XVIII, 618) über die gleichmässige Einwirkung des Methyl- und Diäthylamins auf den Acetessigester, ist die sonst nächste Annahme, dass sich der Ester der Aethylendi-betaamidobuttersäure gebildet haben wird, nicht mehr plausibel.

Krystalle wurden unter Absaugen mit etwas Alkohol gewaschen, hierbei grossentheils entfärbt und schliesslich durch einmalige Krystallisation aus warmem Alkohol in rein weissen, seidenglänzenden Schuppen erhalten. Schmelzpunkt constant 167—168°.

Analysenergebniss:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	52.63	52.54 pCt.
H ₁₆	16	7.01	7.22 »
N ₂	28	12.28	12.46 »
O ₄	64	28.07	—
	228	99.99	

Die Aethylendi-amidocrotonsäure wird schon von kaltem Wasser und von warmem Weingeist leicht gelöst, aber nur wenig von kaltem Weingeist, von Aether und von Benzol. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schön und intensiv violett. Aehnlich den Amidofettsäuren wirkt die Aethylendiamidocrotonsäure auf Lackmuspapier nicht ein.

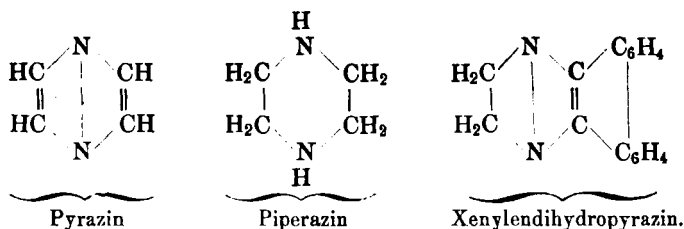
Die Ausbeute am Ester der Aethylendi-amidocrotonsäure kommt der Theorie nahe, nicht aber diejenige an freier Säure. Angeführt wurde schon, dass bei der Verseifung des Esters Kohlendioxyd auftritt — und jedenfalls zerfällt ein Theil der Säure in diesen Körper und vermuthlich in ein Aethylendi-amidopropylen. In der That hinterlässt der zum Abwaschen der rohen Säure benutzte Alkohol ein braunes Oel, welches ausser freier Säure auch obigen Diamidokörper enthalten wird.

Höhere Temperatur führt zur Zersetzung auch des Esters der Diamidosäure. Bei seiner Destillation entsteht ausser viel Essigester ein dickes braunes Oel, dessen Verarbeitung (unter Ausziehen mit Salzsäure, Uebersättigen mit Lauge und Ausschütteln mit Aether) eine basische, leichte, lichtgelbliche Flüssigkeit ergab, die zwischen 200 bis 240° destillirte, übrigens pyrrolartig roch, auch an der Luft rasch dunkelte und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn schön roth färbte.

Zusammenfassung.

Zunächst sei auf eine frühere Angabe hingewiesen, dass aus Aethylendiamin und Phenanthrenchinon leicht ein sauerstofffreier Körper, C₁₆H₁₂N₂, entsteht.

Dieser Körper lässt sich auffassen als das Xenylendihydroderivat einer Substanz, welche zum Pyridin so steht wie dieses zum Benzol. Sie soll, weil stickstoffreicher als Pyridin, »Pyrazin« und ihr Hexahydroderivat, das Diäthylendiamin, auch »Piperazin« heissen.



Das Xenylendihydropyrazin ist eine schwache Base. Rein konnte dargestellt werden das in feinen Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$.

Die Xenylenverbindung widersteht Mineralsäuren vollständig — so z. B. concentrirter Salzsäure selbst bei 230° .

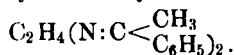
Ganz gleich wie mit dem Phenanthrenchinon reagirt das Aethylendiamin auch mit dem Benzil. Das gut charakterisirte Condensationsproduct, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, zersetzte sich jedoch mit Säuren, unerwarteter Weise, leicht in die Ausgangssubstanzen — und auch kochendes Wasser wirkte zersetzend.

Das Aethylendiamin wechselwirkt ferner glatt mit einer Reihe von einwerthigen Aldehyden, wobei Wasser austritt und meistens gut krystallisirende Substanzen entstehen.

Dargestellt wurden die Condensationsproducte des Diamins mit Benzaldehyd. Cuminol, Zimmtaldehyd, Salicylaldehyd, Methylsalicylaldehyd und Anisaldehyd. also das Di - benzyliden - äthylendiamin $\text{C}_2\text{H}_4(\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, Di - isopropylbenzyliden - äthylendiamin $\text{C}_2\text{H}_4(\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$ u. s. w.

Diese Verbindungen alle zerfallen durch Mineralsäuren leicht in die Ausgangssubstanzen und werden zum grösseren Theil auch durch Wasser verändert. weshalb bei ihrer Darstellung auf dessen Ausschluss zu achten ist.

Acetophenon und Aethylendiamin liefern das gut charakterisirte, aber wie die aldehydischen Condensationsproducte gegen Säuren nicht beständige Di - methylbenzyliden - äthylendiamin:



Werden Aethylendiamin und Acetessigester mit Wasser oder Weingeist zusammengebracht, so bildet sich in nahezu theoretischer Menge die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$. der Ester vermuthlich der Aethylendi-
 C_3H_3

betaamidoalphacrotonsäure: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Beim Erhitzen von Aethylendiamin und Acetessigester auf 120 bis 140° wird der zunächst entstandene Ester durch das mitentstandene Wasser in die Aethylendi - amidocrotonsäure und in Weingeist zersetzt.

Doch verändert sich ein Theil der Säure weiter unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

Der Ester der Aethylendi-amidocrotonsäure bildet farblose Prismen, die Säure selbst weisse, seidenglänzende Schuppen. Jene schmelzen bei 126—127°, diese bei 167—168°.

Der Blick über die mitgetheilten Resultate zeigt, dass das Aethylendiamin auf Phenanthrenchinon, Benzil, Acetophenon und zahlreiche Aldehyde nicht anders einwirkt als die aromatischen Orthodiamine, aber nur das Derivat mit Phenanthrenchinon ist säurefest; alle anderen Condensationsproducte werden, im Gegensatz zu denen der Orthodiamine, leicht zersetzt, wobei die ursprünglichen Substanzen entstehen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

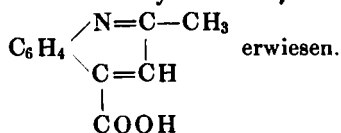
Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

66. O. Doebner: Ueber α -Alkylcinchoninsäuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 15. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus Brenztraubensäure und Anilin hat C. Böttinger¹⁾ vor längerer Zeit eine Methylchinolincarbonsäure, die sogenannte Aniluvitoninsäure erhalten, welche beim Erhitzen mit Kalk ein Methylchinolin lieferte. Schon vor Jahresfrist hat im hiesigen Laboratorium Hr. Gieseke auf meine Veranlassung dieses Methylchinolin untersucht und dessen Identität mit α -Methylchinolin (Chinaldin) constatirt. Die gleiche Beobachtung ist inzwischen von C. Beyer²⁾ sowie A. Küsel³⁾ mitgetheilt worden. Die Aniluvitoninsäure wurde hierdurch als eine α -Methylchinolin- γ -carbonsäure oder α -Methylcinchoninsäure



¹⁾ C. Böttinger, Ann. Chem. Pharm. 188, 336; 191, 321. — Diese Berichte XVI, 2359.

²⁾ C. Beyer, Journ. für pract. Chem. 33, 393.

³⁾ A. Küsel, Diese Berichte XIX, 2249.