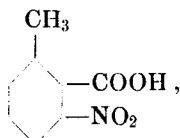


von H. Noad <sup>1)</sup> durch Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol erhalten worden ist. In der Reihe der *m*-Toluylsäure sind bereits alle vier theoretisch möglichen Nitrosäuren bekannt, — dagegen in der Reihe der *o*-Toluylsäure hat man bis jetzt die Constitution von nur drei Nitrosäuren mit Sicherheit festgestellt, es erübrigt somit noch eine Nitrotoluylsäure darzustellen, nämlich diejenige von der Constitution



die sich wahrscheinlich identisch erweisen wird mit einer von W. Ahrens (Zeitschr. für Chem. 1869, 103) durch Nitriren der rohen Toluylsäure dargestellten Nitrotoluylsäure vom Schmelzpunkt 217—218° C.

Lwów, 8. Juni 1888.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

### 364. H. E. L. Horton: Ueber einige Hexamethylenamin-derivate.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Als ich mich mit Darstellung von Formaldehyd und Hexamethylenamin beschäftigte, erregte das von Legler <sup>2)</sup> kurz beschriebene Verhalten des Hexamethylenamins gegen Brom und Jod meine Aufmerksamkeit.

Legler theilt mit, dass Hexamethylenaminlösungen mit Brom und Jod Niederschläge geben, und beschreibt ein schwefelgelbes Hexamethylenamindibromür, welches aus einem orangegelben bromreicheren Körper beim Liegen an der Luft entsteht.

Da keine weitere Angaben erschienen sind, schien mir interessant, die obige Angaben durch nähere Versuche zu vervollständigen, um womöglich mehrere Additionsproducte des Hexamethylenamins zu charakterisiren; und dies ist mir in der That gelungen.

<sup>1)</sup> H. Noad, Ann. Chem. Pharm 63, 297.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3350.

*Hexamethylenaminbromüre.*1. Hexamethylenamintetrabromür,  $C_6H_{12}N_4 \cdot Br_4$ .

Dieser Körper entsteht bei Zusatz von Brom oder Bromwasser zu wässerigen Lösungen von Hexamethylenamin, und es kann in der That sein Erscheinen als Reaction auf die Gegenwart von Hexamethylenamin benutzt werden. Er entsteht auch beim Leiten von Bromdampf mittelst eines Luft- oder Kohlensäurestromes über trocknes Hexamethylenamin, oder beim Aufbewahren von Hexamethylenamin unter einer Glocke, welche zugleich eine Schale mit Brom enthält. Letztere Bereitung ist die empfehlenswertheste, weil man das Bromür auf diese Weise am leichtesten rein erhält.

Das Hexamethylenamin färbt sich mit dem Bromdampf tief rothbraun, schwillt an, und man braucht, sobald die Masse sich nicht mehr verändert, nur mit trockenem Aether auszuwaschen, um das Product rein zu erhalten.

Es ist krystallinisch, ziegelroth, von schwach bromartigem Geruch. Beim Versuche, es aus Aceton umzukrystallisiren, zersetzte es sich, hierbei entstanden scharf riechende Producte. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich.

I. 0.3254 g Substanz gaben nach Carius' Methode 0.5303 g Bromsilber.

II. 0.1638 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei  $140^\circ C$ . und 751 mm Druck 17.5 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_{12}N_4 \cdot Br_4$	Gefunden
N 12.17	12.42 pCt.
Br 69.56	69.36 »

2. Hexamethylenamindibromür,  $C_6H_{12}N_4 \cdot Br_2$ .

Das Dibromür hat Legler aus dem obigen ziegelrothen Producte durch Stehenlassen an der Luft erhalten und ich kann dies bestätigen. Es geht die Umwandlung des Hexamethylenamintetrabromüres an trockener Luft ziemlich langsam vor sich, schneller unter einer Glocke über Kalilauge. Zugleich bemerkt man die Umwandlung der ziegelrothen Farbe in Schwefelgelb.

Hexamethylenamindibromür ist so erhalten unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.1173 g Substanz gaben nach Carius' Methode 0.1458 g Bromsilber.

II. 0.1796 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei  $150^\circ$  und 745 mm Druck 30 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_{12}N_4 \cdot Br_2$	Gefunden
Br 53.33	52.90 pCt.
N 18.66	19.17 »

*Hexamethylenaminjodüre.*

Mit Jod geben Hexamethylenaminlösungen Niederschläge. Wenn man Hexamethylenaminlösung mit festem Jod schüttelt, löst sich letzteres langsam und es scheidet sich ein braunes Pulver ab, doch bleibt leicht ein Rückstand von Jod, welcher schwer zu beseitigen ist.

Wenn man dagegen Hexamethylenaminlösungen mit vorher in Alkohol oder aber in Jodkaliumlösung aufgelöstem Jod zusammenbringt, erhält man leichter die Jodüre rein.

Ich habe das Dijodür durch Zusatz der berechneten Menge in Alkohol gelösten Jods erhalten.

1. Hexamethylenamindijodür,  $C_6H_{12}N_4 \cdot J_2$ .

Zu 2.8 g Hexamethylenamin, welche in Wasser gelöst waren, wurde in Alkohol gelöstes Jod hinzugesetzt, worauf sich ein grün-gelber Niederschlag bildete, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Aether nach dem Trocknen unter einer Glocke mit Schwefelsäure rein war.

I. 0.2351 g Substanz gaben nach Carius' Methode 0.2813 g Jodsilber.

II. 0.1212 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 20°C. und 748mm Druck 15 cem feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_{12}N_4 \cdot J_2$		Gefunden
J	64.13	64.68 pCt.
N	14.21	13.93 »

Das Dijodür ist krystallinisch und löst sich in Alkohol sehr schwer.

2. Hexamethylenamintetraiodür,  $C_6H_{12}N_4 \cdot J_4$ .

Zu einem Moleküle Hexamethylenamin, welches in Wasser gelöst war, wurden vier Atome Jod in Alkohol gelöst gebracht, wodurch ein hell rothbrauner Niederschlag gewonnen wurde, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Aceton schön krystallinisch mahagonibraun aussah und aus schönen mikroskopischen Rhombenplättchen bestand. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Jodabspaltung.

I. 0.2794 g Substanz gaben nach Carius' Methode 0.4046 g Jodsilber.

II. 0.2798 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 12°C. und 740mm Druck 21.5 cem feuchten Stickstoff.

III. 0.2754 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.1098 g Kohlen-säure und 0.0518 g Wasser.

Ber. für $C_6H_{12}N_4 \cdot J_4$		Gefunden
J	78.39	78.24 pCt.
N	8.64	8.84 »
C	11.11	10.87 »
H	1.85	2.09 »

Das Tetrajodür entsteht auch, wenn man zu Hexamethylenaminlösung eine nur für das Dijodür genügende Menge in Jodkalium gelöstes Jod giebt, denn ein auf diese Weise hergestelltes Präparat gab folgende Zahlen:

0.2297 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 16° C. und 739 mm Druck 18.3 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_{12}N_4 \cdot J_4$	Gefunden
N 8.64	9.02 pCt.

Wie mit Brom und Jod geben Hexamethylenaminlösungen auch mit Chlor Niederschläge, doch sind diese sehr zersetzlicher Natur, so dass es mir nicht gelungen ist, sie rein zu erhalten. Freilich zeigte die Analyse eines mit Chlorgas erhaltenen Präparates, welches rasch abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet war, annähernd den Chlorgehalt eines Tetrachlorides, doch will ich nichts weiteres daraus schliessen. Erwähnenswerth ist, dass bei der Wirkung von Chlor auf Hexamethylenaminlösungen sich stets ein starker Geruch nach unterchloriger Säure gezeigt hat.

Die beschriebenen Additionsproducte des Hexamethylenamins sind jedenfalls den interessantesten von den Untersuchungen Pelletier's, Herapath's u. a. bekannten Additionsproducten des Chinins und anderer Alkaloïde, welche in neuerer Zeit besonders von Tilden<sup>1)</sup> und von Jörgensen<sup>2)</sup> genau untersucht sind, an die Seite zu stellen<sup>3)</sup> 4).

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind im Göttinger Agricultur-chemischen Laboratorium gemacht, dessen Director, Hr. Prof. Dr. B. Tollens, mich bei denselben auf's Freundlichste unterstützt hat.

Göttingen, 8. Juni 1888.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

<sup>1)</sup> Journ. of the Chemical Soc. [2], 3, 99; Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 455.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [4], 11, 114; Zeitschr. f. Chem. 1867, 619; diese Berichte II, 460.

<sup>3)</sup> s. a. Grimaux, Bull. Soc. Chim. [2], 38, 124.

<sup>4)</sup> Ob ein Theil des Halogens als Wasserstoffverbindung vorhanden ist, habe ich nicht untersucht.