

Eine notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass eine V_n ($n = 2m$) konformeuklidisch ist, ist dass die Summe der skalaren Krümmungen von zwei beliebigen gegenseitig senkrechten m -Richtungen in jedem Punkte von der besonderen Wahl dieser m -Richtungen unabhängig ist.

Wir werden zeigen, dass in diesem Falle diese Summe stets gleich 2κ ist. Weil für 2-Richtungen die skalare Krümmung identisch ist mit dem RIEMANNschen Krümmungsmass, ist dieser Satz für $n = 4$ identisch mit dem im vorigen Paragraphen bewiesenen Satze.

Für die Summe der skalaren Krümmungen von zwei gegenseitig senkrechten m -Richtungen haben wir (vgl. (4)) den folgenden Ausdruck gefunden

$$\frac{1}{m(m-1)}(K' + K'') = \frac{1}{m(m-1)}(K - 2K_{\mu\lambda} a'^{\mu\lambda} + 2K_{\nu\mu\lambda\lambda} a'^{\mu\lambda} a'^{\nu\lambda}), \quad (65)$$

welcher Ausdruck also unabhängig von der besonderen Wahl von $a'^{\mu\lambda}$ sein soll. Schreiben wir diesen Ausdruck an einmal für $a'^{\mu\lambda}$ und einmal für $\bar{a}'^{\mu\lambda}$, definiert in (8), und subtrahieren wir die zwei erhaltenen Ausdrücke, so ergibt sich

$$2\varepsilon K_{\nu\mu\lambda\lambda} b'^{\nu\lambda} p^\mu p^\lambda - \varepsilon K_{\mu\lambda} p^\mu p^\lambda = 2\varepsilon K_{\nu\mu\lambda\lambda} b'^{\nu\lambda} q^\mu q^\lambda - \varepsilon K_{\mu\lambda} q^\mu q^\lambda, \quad (66)$$

wo $b'^{\lambda\lambda}$ der Fundamentaltensor einer beliebigen $(m-1)$ -Richtung ist und p^λ und q^λ beliebige zu dieser $(m-1)$ -Richtung senkrechte Einheitsvektoren sind. Daraus geht hervor (vgl. § 1), dass

$$2K_{\nu\mu\lambda\lambda} b'^{\nu\lambda} p^\mu q^\lambda - K_{\mu\lambda} p^\mu q^\lambda = 0 \quad \dots \quad (67)$$

ist, wo p^λ und q^λ gegenseitig senkrecht sind. Diese Gleichung kann man nun wieder für $n > 4$ für verschiedene $b'^{\lambda\lambda}$ anschreiben. Es ergibt sich in ähnlicher Weise wie oben

$$K_{\nu(\mu\lambda)\lambda} p^\mu q^\lambda r^\nu s^\lambda = 0 \quad \dots \quad (68)$$

für jedes System von vier gegenseitig senkrechten Vektoren. In bezug auf orthogonale Bezugssysteme gilt daher

$$K_{1243} + K_{1423} = 0, \quad \dots \quad (69)$$

welche Gleichung mit (51) identisch ist. Die V_n ist daher konformeuklidisch (vgl. § 4).

Umgekehrt ist in einer C_n der Ausdruck (65) gleich

$$\frac{1}{m(m-1)}(K - 2K_{\mu\lambda} a'^{\mu\lambda} + \frac{4}{n-1} a_{[\nu|\lambda} L_{\mu]|\lambda} a'^{\mu\lambda} a'^{\nu\lambda}) = \frac{K}{m(n-1)} = 2\kappa, \quad (70)$$

also unabhängig von der besonderen Wahl von $a'^{\lambda\lambda}$. Damit haben wir den oben genannten Satz bewiesen.

Chemistry. — Les dérivés aminés de la pentaérythrite. II. Le tétramino-tétraméthylméthane. Par F. GOVAERT et M. BEYAERT. (Communicated by Prof. P. E. VERKADE.)

(Communicated at the meeting of June 24, 1939.)

En 1934 l'un de nous commença l'étude des dérivés aminés de la pentaérythrite par un travail sur le tétramino-tétraméthylméthane¹⁾. Il fit connaître le but de ses recherches et montra l'intérêt éventuel que pouvait avoir l'étude de certains dérivés de cette polyamine au point de vue de la stéréochimie de l'azote.

Dans cette première communication furent décrits le mode de préparation ainsi que quelques sels de l'amine.

Tandis que cette étude et celle des dérivés mono-, di- et triaminés de la pentaérythrite se poursuivaient dans notre laboratoire, VAN ALPHEN²⁾ publia les résultats d'une recherche au cours de laquelle, ayant suivi notre méthode de préparation, il parvint à isoler, sous forme de monohydrate, l'amine dont il décrit plusieurs dérivés.

Tout récemment parut un travail de LITHERLAND et MANN³⁾ qui ont également commencé des recherches dans ce domaine.

Ces auteurs trouvent que notre méthode de préparation n'est pas satisfaisante, sous prétexte que le rendement en est faible et qu'il est nécessaire de travailler en tubes scellés.

La méthode qu'ils préconisent consiste à chauffer le tétrabromométhylméthane avec le dérivé sodique de la paratoluènesulfamide, suivi de l'hydrolyse du produit de condensation: le tétrakis-p.toluènesulfamidométhylméthane. Ce produit est obtenu avec un rendement de 31 %.

La comparaison de ces résultats avec les nôtres montre qu'il est assez téméraire de conclure à la supériorité de cette méthode. Nous obtenons en effet immédiatement un rendement de 35 % en bromhydrate de la tétramine.

Il est vrai que le travail en tubes scellés oblige à faire des opérations répétées sur de petites quantités de substance, mais actuellement en opérant la réaction dans un autoclave il nous est possible de mettre en oeuvre 25 à 30 gr. de tétrabromopentaérythrite par opération.

Cette façon de travailler nous avait permis d'obtenir une quantité assez grande de tétrabromhydrate de l'amine et d'aborder l'étude de plusieurs dérivés de celle-ci. Toutefois une partie de nos résultats fut également obtenue et déjà publié par les auteurs cités plus haut. Nous nous bornerons

¹⁾ F. GOVAERT, Proc. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, **37**, 156 (1934).

²⁾ J. VAN ALPHEN, Rec. trav. chim., **57**, 265 (1938).

³⁾ A. LITHERLAND et F. MANN, Soc. 1588 (1938).

donc à décrire simplement les dérivés nouveaux, non mentionnés jusqu'ici. Contrairement à ce que trouva VAN ALPHEN, nous avons obtenu l'amine monohydratée à l'état solide.

Celle-ci se présente sous forme de cristaux absolument blancs, extraordinairement hygroscopiques fondants à 41°—42°. C'est une base assez forte qui absorbe très vite l'acide carbonique de l'air.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dérivé tétraminé de la pentaérythrite: $C(CH_2NH_2)_4$.

20 gr. de tétrabromhydrate de l'amine, obtenus et purifiés suivant la manière décrite dans notre premier travail, sont additionnés à froid d'alcool et d'une solution aqueuse saturée de potasse caustique. On essore le bromure de potassium et on sépare la solution alcoolique. On sature de nouveau de potasse caustique et on essore. Afin d'éviter des pertes en amine il est nécessaire chaque fois de bien laver à l'alcool le produit solide essoré.

Cette solution est distillée et à la fin elle se sépare en deux couches. Par refroidissement la couche inférieure — solution aqueuse saturée de potasse caustique — se solidifie. La solution alcoolique surnageante est décantée et distillée. Après avoir chassé l'alcool à la pression ordinaire on distille dans le vide. Pour séparer complètement l'amine de la potasse caustique restante il est nécessaire de porter la température du bain à 300°. Le distillat est ensuite versé sur de la potasse caustique, chauffée préalablement dans le vide jusqu'à 300°, et rectifié. Le produit passe intégralement à la température de 108° sous un vide de 0.7 mm et se solidifie dans le tube récepteur. Point de fusion: 41°—42°.

Analyse: Semimikrokjeldahl.

| quantité de substance | vol. HCl | $\frac{N}{100}$ | % N ₂ trouvé |
|-----------------------|----------|-----------------|-------------------------|
| 1) 0.01151 gr. | 30.45 cc | | 37.07 |
| 2) 0.01707 gr. | 45.16 cc | | 37.08 |
| 3) 0.0091 gr. | 24.21 cc | | 37.27 |

Calculé pour $C(CH_2NH_2)_4 \cdot H_2O$: 37.33 % N₂.

Afin d'obtenir le produit complètement anhydre nous l'avons distillé sur du sodium métallique. Toutefois ce traitement provoque la décomposition de l'amine.

Dérivé tétraacétylé de l'amine: $C(CH_2NHCOCH_3)_4$.

10 gr. du bromhydrate sont additionnés de 7.2 gr. d'acétate de soude et de 100 cc d'anhydride acétique. Après ébullition du mélange durant deux heures on essore le produit solide. On sépare l'anhydride acétique par distillation et on extrait le dérivé acétylé au chloroforme. Après avoir chassé le dissolvant on distille dans le vide. Point d'ébullition 72.5°—73° sous 2 mm.

Le produit blanc cristallin fond à 60°.

Analyse:

- 1) substance 3.172 mgr. volume d'azote 0.512 cc à 765 mm et 21°.
 - 2) " 5.7 mgr. " " 0.92 cc à 757.5 mm et 20°.
- % N₂ trouvé: 1) 18.79 2) 18.72.
Calculé pour $C(CH_2NHCOCH_3)_4$: 18.66 %.

La tétrauréeine correspondante à la pentaérythrite:



5 gr. de bromhydrate sont dissouts dans 100 cc d'eau renfermant en suspension 7 gr. de cyanate d'argent fraîchement préparés. Le mélange est agité mécaniquement. Après une quinzaine de minutes le liquide surnageant ne renferme plus d'ions de brome. L'excès d'ions d'argent est précipité par l'hydrogène sulfurée et la solution est évaporée. Le résidu (environ deux grammes) est recristallisé de l'alcool à 50 % jusqu'à point de fusion constant.

P. F. 230° avec décomposition.

Analyse:

- 1) substance 2.166 mgr. volume d'azote 0.688 cc à 750 mm et 18°.
 - 2) " 2.182 mgr. " " 0.698 cc à 744 mm et 20°5.
- % N₂ trouvé: 1) 36.5 2) 36.4.
Calculé pour $C(CH_2NHCONH_2)_4$: 36.84 %.

Carbonate de l'amine: l'amine libre se carbonate très vite à l'air. Ce sel s'obtient facilement par l'action de l'anhydride carbonique sur une solution de la base dans l'alcool. Le sel est complètement insoluble dans ce dissolvant et également peu soluble dans l'eau. Point de fusion 125° avec dégagement de CO₂.

Analyse:

- 1) substance 2.776 mgr. volume d'azote 0.537 cc à 751 mm et 22°.
 - 2) " 2.8 mgr. " " 0.544 cc à 742 mm et 22°.
- % N₂ trouvé: 1) 22.12; 2) 21.95.
Calculé pour $C(CH_2NH_2)_4 2H_2CO_3$: 21.87 %.

Combinaison de l'amine avec le chlorure mercurique:

Une solution alcoolique de l'amine, additionnée d'un léger excès d'une solution de chlorure mercurique également dans l'alcool donne un précipité blanc cristallin.

L'excès de chlorure est enlevé par des lavages successifs à l'eau bouillante et à l'alcool. Le produit est insoluble dans l'alcool et très peu soluble dans l'eau. L'analyse montre que le produit renferme deux molécules de chlorure mercurique.

Analyse:

- a) Azote: 1) Subst. 3.559 mgr. Vol. d'azote 0.27 cc à 743 mm et 21°.
 2) " 4.426 mgr. " " 0.335 cc à 754 mm et 22°.
 % N₂ trouvé: 1) 8.61 2) 8.69.
 Calculé pour C(CH₂NH₂)₄ 2HgCl₂ : 8.30 %.
- b) Mercure: 1) 0.05025 gr. — HgS: 0.03487 gr.
 2) 0.04573 gr. — " 0.03182 gr.
 % Hg trouvé: 1) 59.8; 2) 59.9 — Calculé: 59.4.

Les analyses ont été faites par Melle Dr. Y. DÉsirANT au laboratoire de microanalyses organiques.

Summary.

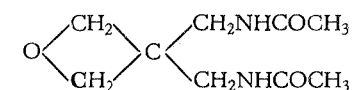
The authors described the tetraacetyl- and tetraureum derivatives, the carbonate and the HgCl₂ compound of tetraminotetramethylmethane. The pure free tetraminemonohydrate was found to be a white crystalline solid, melting at 42° C.

*Universiteit te Gent
 Laboratorium voor organische scheikunde.*

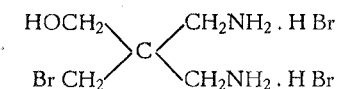
Chemistry. — *Les dérivés aminés de la pentaérythrite. III*¹⁾. *Le dioxy-diaminotétraméthylméthane.* Par F. GOVAERT et M. BEYAERT. (Communicated by Prof. P. E. VERKADE.)

(Communicated at the meeting of June 24, 1939.)

Pour l'obtention de ce dérivé diaminé de la pentaérythrite nous avons suivi deux méthodes différentes. Dans la première nous avons fait réagir la dibromepentaérythrite sur une solution alcoolique d'ammoniaque. Cette méthode ne conduit pas à l'obtention de l'amine ou d'un sel de celle-ci. Le produit de la réaction est constitué en effet d'un mélange d'amines dont il est impossible d'isoler la diamine sous forme d'un de ses sels. Ceci provient comme nous avons pu le montrer ultérieurement du fait que tous les sels d'acides minéraux sont extrêmement solubles dans l'eau. C'est pourquoi nous avons acétylé le mélange des différents bromhydrates obtenus. En même temps que l'acétylation des groupes aminés il se produit une élimination d'une molécule d'eau et l'on obtient le 3.3 diacétyldiamino-méthyl-oxacyclobutane



La constitution de ce produit a été déterminée chimiquement. Sous l'action d'un acide fort, concentré, l'acide bromhydrique p. ex., l'anneau oxacyclobutane s'ouvre en même temps que les groupes —NHCOCH₃ sont saponifiés et on obtient le bromhydrate du 1.3 diamino—2 oxyméthyl—2 bromméthyl—propane:



Le second mode opératoire part du dioxaspiroheptane et permet, sous l'action d'une solution aqueuse d'ammoniaque, d'obtenir directement la diamine sous forme du monohydrate solide. Nous avons également préparé l'oxalate, le carbonate et le picrate de la diamine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du dibromeméthylpropanediol:

La méthode de préparation décrite par ZELINSKY²⁾ fut modifiée légère-

¹⁾ Les dérivés aminés de la pentaérythrite II: Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wet., Amsterdam, 42, 637 (1939).

²⁾ ZELINSKY, Berichte 46, 163 (1913).