

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5Br_2NH_2$ .

Procente: Br 53.16.

Gef. \* \* 52.85.

Auch das salzsaure Salz und die Acetylverbindung zeigen sich mit den bereits bekannten identisch.

## 422. S. Gabriel und Georg Pinkus: Zur Kenntniss der Amidoketone.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen von S. Gabriel.)

Im Hinblick auf die unlängst erschienene Notiz des Hrn. A. Angeli: »Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketoamine«<sup>1)</sup> theilen wir schon jetzt einige Versuche mit, welche zu Amidoketonen der Fettreihe, und zwar speziell zum Amidoaceton geführt haben. Die Untersuchung wird im nächsten Semester fortgesetzt werden.

### I. Amidoaceton.

Nach den Angaben von Ch. Cloëz<sup>2)</sup> soll das genannte Amidoaceton als Oel erhalten werden, wenn man trockenes Ammoniak auf Chloraceton wirken lässt, das Reactionsproduct mit absolutem Alkohol behandelt, die alkoholische Lösung verdunstet und den Rückstand mit Aether auszieht. Wir haben bei häufiger Wiederholung dieses Verfahrens beobachtet, dass der dunkelbraun gefärbte Rückstand, welcher nach Verdunsten der alkoholischen Lösung verbleibt, sich in Aether nur zum kleinsten Theile löst; verdunstet man den Aetherauszug, so hinterlässt er ein bräunliches Oel; dasselbe löst sich nur zum kleinsten Theile in Wasser, und die wässrige Lösung reducirt nur sehr schwach Fehling'sche Lösung. Da nun nach dem weiter unten Mitgetheilten Amidoaceton leicht wasserlöslich ist und starkes Reductionsvermögen besitzt, scheint nach dem Verfahren von Cloëz das Amidoaceton entweder günstigstenfalls nur in geringer Menge zu entstehen oder doch sehr bald weitere Umbildungen zu erfahren. Mit dieser Annahme stimmen die Beobachtungen, welche D. Vladesco<sup>3)</sup> bei der Behandlung von Methylchloräthylketon  $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$  mit Ammoniak gemacht hat: er erhielt nur vorübergehend das entsprechende Amin  $CH_3COCH(NH_2)CH_3$ , und zwar führt er für die Existenz dieser nach seinen Angaben unbeständigen, schwer isolirbaren Base lediglich eine unscharfe, mit unzulänglichem Material ausgeführte Platinbestimmung an. Dagegen konnte er aus dem Reactionsproduct

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1715.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6], 9, 159.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3], 6, 818 ff.

mit Sicherheit Tetramethylpyrazin isoliren und auf analogem Wege aus Methyl- $\alpha$ -chlorpropylketon das Diäthylmethylpyrazin gewinnen.

Wir beschreiben im Folgenden zunächst die

1. *Darstellung von Amidoaceton*,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{NH}_2$ .

a) *Spaltung des Acetonylphtalimids*. Nach Goedeckemeyer <sup>1)</sup> zerfällt Acetonylphtalimid  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  bei der Behandlung mit Salzsäure resp. mit Alkali in der Weise, dass sich der Rest des Acetons  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$  wieder vom Stickstoff trennt; der genannte Autor erhielt nämlich Ammoniak und Phtalsäure resp. Phtalimidkalium statt des Amidoacetons resp. statt der Acetonylphtalaminsäure.

Diese geringe Beständigkeit des Amidoacetons gegen Salzsäure musste überraschen, seit E. Fischer gezeigt hat, dass der voraussichtlich wohl noch unbeständigere Amidoaldehyd von starker Salzsäure weder in der Kälte <sup>2)</sup> noch in der Wärme <sup>3)</sup> zerlegt wird.

Wir haben deshalb die Versuche von Goedeckemeyer wieder aufgenommen und uns zu dem Ende zunächst Acetonylphtalimid rein dargestellt, indem wir es wiederholt aus lauwarmem Benzol umkrystallisirten, wobei das im Rohproduct enthaltene Phtalimid ungelöst zurückbleibt.

Ein derart gereinigtes Präparat schmilzt bei  $124^{0.4)}$ ; wird es in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali versetzt, so entsteht keine Fällung von Phtalimidkalium, sondern die Flüssigkeit bleibt klar: Goedeckemeyer's gegentheilige Angabe ist also zweifellos darauf zurückzuführen, dass seiner Substanz Phtalimid beigemischt war.

Wir haben sodann das Verhalten des Acetonylphtalimids gegen starke Salzsäure geprüft; dabei zeigte es sich, dass in der Kälte keine Einwirkung stattfindet, selbst wenn man die beiden Substanzen unter Zusatz von etwas Eisessig — um die Löslichkeit zu erhöhen — monatelang mit einander in Berührung lässt. Dagegen vollzog sich die gewünschte Spaltung, als die Substanz mit rauchender Salzsäure im Rohr auf  $100^0$  erhitzt, oder — weit bequemer — als sie mit 20procentiger Salzsäure gekocht wurde. Wir verfahren schliesslich wie folgt.

20 g Acetonylphtalimid werden mit 140 ccm 20procentiger Salzsäure im Oelbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; nach 1 Stunde ist eine klare Lösung entstanden, aus welcher sich beim weiteren Kochen Krystallkugeln von Phtalsäure abscheiden. Nach 4stündigem Sieden lässt man erkalten und dampft die von der aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2684.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 93.

<sup>3)</sup> Gefällige Privatmittheilung.

<sup>4)</sup> Nicht  $117^0$ ; s. auch Goedeckemeyer, Inaug.-Dissert. (Erlangen) Wetzlar 1889, S. 22.

geschiedenen Säure abfiltrirte, fast farblose Lösung im Vacuum bei 40—45° ein. Es verbleibt ein schwach bräunlicher, dicker Syrup, in welchem sich geringe Mengen von Phtalsäurekryställchen wahrnehmen lassen; er erstarrt über Nacht, im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure aufbewahrt, zu einer radiaifaserigen, oder auch blätterigen, äusserst zerfliesslichen Krystallmasse. Letztere enthält sehr geringe Mengen Salmiak (aus 2 g wurden 0.2 g Platinsalmiak erhalten); dass sie im Wesentlichen aus salzsaurem Amidoaceton besteht, soll weiter unten gezeigt werden: zunächst möge eine bequemere Darstellungsweise desselben Productes geschildert werden.

b) *Reduction des Isonitrosoacetons.* V. Meyer und seine Schüler hatten gefunden, dass bei der Reduction der Isonitrosoketone,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CX} : \text{NOH}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$  etc.), in saurer Lösung und darauf folgender Behandlung mit Alkali nicht die erwarteten  $\alpha$ -Amidoketone,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHX} \cdot \text{NH}_2$ , sondern Ketine (Aldine),  $\text{N} \begin{array}{c} \swarrow \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CX} \\ \searrow \text{CX} : (\text{CH}_3)\text{C} \end{array} \text{N}$ , entstehen.

Nachdem die weiteren Untersuchungen von V. Meyer und E. Braun<sup>1)</sup> jedoch ergeben hatten, dass die Reduction des Isonitrosoacetophenons in saurer Lösung normal verläuft, nämlich zum entsprechenden  $\alpha$ -Amidoketon d. h. Esoamidoacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{NH}_2$ , führt, und erst letzteres, nachdem man es in Freiheit<sup>2)</sup> gesetzt, durch Abgabe von Wasser und Wasserstoff in das zugehörige Aldin (Diphenylaldin) übergeht, liess sich vermuthen, dass auch die Nitrosoketone der Fettreihe durch Reduction in saurer Lösung  $\alpha$ -Amidoketone ergeben würden. Die genannten Herren haben deshalb Isonitrosoäthylmethylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$ , in der angedeuteten Richtung untersucht und festgestellt, »dass die Aldine der Fettreihe nicht direct durch Reduction entstehen, wenn in saurer Lösung gearbeitet wird.« Bei Fortführung dieser Versuche hat schliesslich E. Braun<sup>3)</sup> nachgewiesen, dass die salzsaure Lösung, welche man durch Reduction von Isonitrosoäthylmethylketon mit Zinnchlorür und Salzsäure und darauf folgendes Entzinnen mit Schwefelwasserstoff gewinnt, zwar mit Alkali sofort Tetramethylaldin liefert, dass diese Base jedoch in der sauren, niemals alkalisch gemachten Lösung noch nicht enthalten ist; er erhielt nämlich aus letzterer ein Chloroplatinat, welches vom Tetramethylaldinchloroplatinat völlig verschieden war, allerdings auch nicht auf ein Platinsalz des erwarteten Amidoketons,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ , stimmte, vielmehr der Formel  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{ClN})_2\text{PtCl}_2$  entsprach.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1269.

<sup>2)</sup> Ueber die verschiedene Wirkung des Ammoniaks und der Natronlauge s. l. c.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 556.

Durch die vorher geschilderte Untersuchung des Acetonylphtalimids mit den Eigenschaften des Amidoacetons vertraut, mussten wir leicht entscheiden können, ob das Amidoaceton bei der Reduction des Isonitrosoacetons auftritt.

Hr. Geh. Rath V. Meyer theilte uns auf Anfrage gütigst mit, dass ihm die fraglichen Arbeiten z. Z. fern lägen, und dass wir frei darüber verfügen könnten.

Die Reduction des Isonitrosoacetons mit Zinn und Salzsäure ist schon vor längerer Zeit von Treadwell und Steiger<sup>1)</sup> vorgenommen worden: sie erhielten das Ketin (Dimethylaldin = Dimethylpyrazin,  $C_6H_8N_2$ ), allerdings in sehr unreinem Zustande; erst durch Stöhr's<sup>2)</sup> ausführliche Untersuchung sind die wahren Eigenschaften der Base bekannt geworden.

Die drei genannten Forscher haben zur Gewinnung des Dimethylpyrazins die erhaltene saure Lösung des Reactionsproductes — entzinnt oder auch nicht entzinnt — mit Alkali behandelt. Da es uns darauf ankam, das erste Reductionsproduct zu fassen, vermieden wir, im Hinblick auf die eingangs erwähnten Beobachtungen die Uebersättigung mit Alkali und verfahren folgendermaassen:

Eine Lösung von 45 g krystallisirtem Zinnchlorür in etwa 65 ccm rauchender Salzsäure ( $d = 1.19$ ) wird allmählich mit 8.7 g Nitrosoaceton in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt, indem man die eintretende Erwärmung durch Kühlen mit Leitungswasser mässigt. Es empfiehlt sich, die entstandene Lösung alsdann mit gekörntem Zinn etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade zu erwärmen und dadurch das Zinnchlorid in Zinnchlorür überzuführen, damit man bei der nunmehr folgenden Behandlung mit Schwefelwasserstoff — die Lösung wird zuvor mit 1 l heissen Wassers verdünnt — eine Fällung von Zinnmonosulfid erhält, welches sich schneller absetzt und bequemer filtriren lässt als Zinndisulfid. Das zinnfreie Filtrat wird zunächst auf etwa 100 ccm über freiem Feuer und alsdann völlig im Vacuum bei 40–45° eingedampft. Es verbleibt ein schwach bräunlicher Syrup, welcher im Vacuum über Schwefelsäure allmählich zu einer faserigen, zerfliesslichen Krystallmasse erstarrt und auch im Uebrigen alle Eigenschaften des aus Acetonylphtalimid erhaltenen rohen Amidoacetonchlorhydrates zeigt.

Dasselbe Product wird auch gewonnen, wenn man eine Lösung von 1 Th. Isonitrosoaceton in 10 Th. Wasser und 4 Th. Eisessig mit 2 Th. Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt und jedesmal unter Kühlen mit Leitungswasser tüchtig durchschüttelt; die Lösung wird dann verdünnt, mit Schwefelwasserstoff von Zink befreit, filtrirt, mit Salzsäure versetzt und im Vacuum eingedampft.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1060.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 464.

Auch die Reduction mit metallischem Zinn und Salzsäure führt zum Ziel.

## 2. Salze des Amidoacetons.

Von einer Analyse des salzsauren Amidoacetons musste wegen seiner ausserordentlichen Hygroskopicität Abstand genommen werden. Das Salz ist auch in Alkohol sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Aether als Oelschicht abgeschieden. Das Bromhydrat, welches man analog dem Chlorhydrat aus Acetonylphtalimid und Bromwasserstoffsäure gewinnt, ist ebenfalls eine sehr zerfliessliche Krystallmasse. Das Sulfat wurde aus dem Chlorhydrat und Silbersulfat nur als zähes Oel erhalten. Mit Sublimat, Chlorgold, Chlorplatin, Pikrinsäure und Jodwismuthkalium geben selbst concentrirte wässrige Lösungen des salzsauren Salzes keine Fällung. Schliesslich gelang es, durch die beiden folgenden, wohlkrystallisirten Salze das Amidoaceton zu kennzeichnen.

1. *Chloroplatinat*,  $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Man löst 2 g rohes Chlorhydrat in etwa 5 ccm absolutem Alkohol, fügt 10 ccm 10procentige, alkoholische Platinchloridlösung hinzu und schüttelt das Ganze, bis der unbedeutende, feinpulverige Niederschlag, der im Wesentlichen aus Platinsalmiak besteht, sich zusammengeballt hat. Dann wird filtrirt und das Filtrat mit noch 30 ccm der obigen Platinlösung vermischt.

Die Flüssigkeit bleibt zunächst meist klar, erstarrt aber beim Reiben zu einem Brei feiner orangegelber Nadeln. Letztere lösen sich sehr leicht in Wasser, lassen sich aus siedendem 96proc. Alkohol umkrystallisiren, wobei je nach der Schnelligkeit der Abkühlung entweder wieder gelbe Nadeln oder compacte, mehr bräunlich-gelbe, rhombische, fast quadratische Täfelchen erhalten werden. Dies Platinsalz ist wasserfrei und schmilzt unter Aufschäumen bei 188 bis 189°. Von den nachstehenden Analysen sind die unter I mit einem aus Acetonylphtalimid, und die unter II mit einem aus Isos-nitrosoaceton hergestellten Salze ausgeführt worden.

Berechnet		Gefunden		
für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6$		I.		II.
C	12.97	13.34	13.18	13.27 pCt.
H	2.88	3.13	2.95	3.04 „
N	5.05	5.06	—	— „
Pt	34.96	35.03	—	35.04 „

2. *Amidoaceton-Natriumpikrat*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 + \text{NaC}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich in kurzen, derben Säulen ab, wenn man 2 g Amidoacetonchlorhydrat mit einer lauwarmen Lösung von 4.6 g Pikrinsäure in 20 ccm Normal-Natron und 60 ccm Wasser versetzt und die klare

Mischung stehen lässt; das Doppelsalz kann aus einer geringen Menge warmen Wassers umkrystallisirt werden, erweicht gegen  $135^{\circ}$ , schmilzt bei  $171-173^{\circ}$  und wird bei  $100^{\circ}$  allmählich wasserfrei.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_7NaO_{16}$ .

Procente: C 31.42, H 2.45, N 17.16, Na 4.03,

Gef. » » 31.76, » 2.85, » 17.15, » 4.25, 4.24.

Krystallwasser: Ber. 3.15; Gef. 3.36, 3.54.

### 3. Verhalten des Amidoacetons.

Das Amidoaceton besitzt stark reducirende Eigenschaften: Durch eine Lösung des Chlorhydrates wird Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt, aus ammoniakalischer Silberlösung Metall niedergeschlagen, aus einer Mischung von Kupfersulfat und Kalilauge Kupferoxydul und aus einem Gemisch von Kali und Sublimatlösung zunächst Quecksilberoxydul, dann metallisches Quecksilber erzeugt.

Fügt man Kalilauge zu einer concentrirten Lösung des Chlorhydrates, so hebt sich ein braunes, dickflüssiges Oel an die Oberfläche, welches selbst unter vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann: es enthält nachweislich unzersetzt Amidoaceton, welches beim Schütteln mit Benzol in Lösung geht, während benzolanlösliche Tropfen zurückbleiben; aus der abgehobenen Benzolschicht lässt sich die Base mit verdünnter Salzsäure ausschütteln, und man gewinnt, wenn nun die saure Schicht im Vacuum verdunstet wird, einen Syrup, aus welchem ein mit dem oben erwähnten identisches pikrinsaures Doppelsalz vom Schmp.  $171-173^{\circ}$  sich darstellen liess.

Destillirt man die alkalisirte Lösung des Chlorhydrates mit Wasserdampf, so erhält man ein Destillat, welches neben Ammoniak anscheinend geringe Mengen der Aminbase enthält, denn es reducirt Fehling'sche Lösung. Die Base geht jedoch äusserst langsam über. Dass die Hauptmenge des Amidoacetons im Destillirgefäss zurückbleibt, zeigt folgender Versuch: Als Amidoacetonchlorhydratlösung mit überschüssigem Barythydrat längere Zeit gekocht, dann vom gelösten Barium durch die grade nöthige Menge Schwefelsäure befreit, darauf filtrirt und im Vacuum eingedampft worden war, verblieb ein Syrup, welcher über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte, und aus welchem in der früher geschilderten Weise mittels alkoholischen Platinchlorids das Amidoacetonchloroplatinat (Analyse: Ber. 34.95, gef. 35.27 pCt. Pt) bereitet werden konnte.

### 4. Amidoaceton und Phenylhydrazin.

Da Amidoaldehyd durch Phenylhydrazin in Glyoxalphenylosazon<sup>1)</sup> verwandelt wird, war zu prüfen, ob Amidoaceton unter gleichen Bedingungen in Methylphenylglyoxalosazon,  $CH_3C(N_2HC_6H_5)CHN_2HC_6H_5$ ,

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 26, 95.

übergehen würde. Zu dem Ende wurde eine Mischung von 1 g Amidoacetonchlorhydrat, 40 ccm Wasser, 1 g Natriumacetat, 3 g Phenylhydrazin und 3 ccm Eisessig 6 Stunden lang auf ca. 50° erwärmt; es schied sich im Verlauf dieser Zeit ein gelblicher, pulvrig-krystallinischer Niederschlag (1.8 g) ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol den Schmp. 144—145° zeigte und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Ber. für  $C_{15}H_{16}N_4$ .

Procente: C 71.43, H 6.34, N 22.22.

Gef. » » 71.19, » 6.52, » 22.10.

Somit liegt in der That Methylphenylglyoxalosazon vor, welches nach v. Pechmann<sup>1)</sup> resp. F. Japp und Klingemann<sup>2)</sup> bei 145° schmilzt.

#### 5. Amidoaceton und Rhodanwasserstoff.

Eine Lösung von 5 g salzsaurem Amidoaceton und 5 g Rhodanalkalium in 15 ccm Wasser wird in einem Kölbchen auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Aus der anfangs rothen, dann gelben Flüssigkeit schiessen beim Erkalten derbe, gelbliche Krystallnadeln an. Weitere Mengen derselben Substanz lassen sich aus der Mutterlauge gewinnen, wenn man sie auf dem Wasserbade völlig eindampft und mit Alkohol auskocht, welcher das entstandene Chlorkalium zurüchlässt. Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und warmem, weniger in kaltem Wasser, ferner in fixem Alkali, nicht in Ammoniak, und wird aus seiner Lösung in starker Salzsäure durch Wasser wieder ausgefällt. Die saure Lösung giebt 1) mit Platinchlorid zunächst eine ziegelrothe Trübung, dann eine rothgelbe, Fällung; 2) mit Goldchlorid zunächst eine blutrothe Färbung, dann einen theils schmierigen, theils pulvrigen rothbraunen Niederschlag. Die neue Base ist schwach gelblich gefärbt, schmeckt anhaltend bitter, beginnt gegen 210° zu erweichen und schmilzt bei 242 bis 245°. Den Analysen zufolge besitzt sie die Formel  $C_4H_6N_2S$ :

Analyse: Ber. für  $C_4H_6N_2S$ .

Procente: N 24.56, S 28.07,

Gef. » » 24.42, » 28.01.

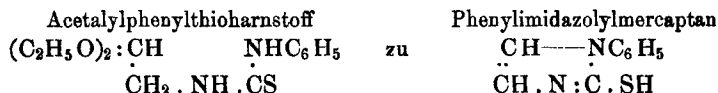
Somit ist statt des Acetonylthioharnstoffs,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2 = C_4H_8N_2SO$ , eine um die Elemente des Wassers ärmere Verbindung  $C_4H_6N_2S$  entstanden.

Einen gewissen Anhalt für die Beurtheilung der Constitution des neuen Körpers bieten die Ergebnisse, zu welchen A. Wohl und

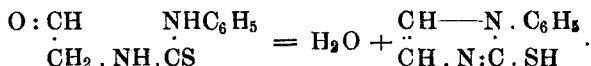
<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2543.

<sup>2)</sup> Ebend. 20, 3398. Vgl. a. Laubmann Ann. d. Chem. 243, 248.

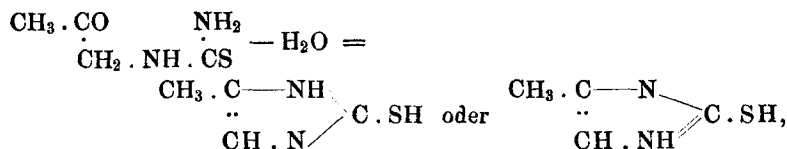
W. Marckwald<sup>1)</sup> bei der Untersuchung der Acetallythioharnstoffe gelangt sind: sie haben nämlich gefunden, dass z. B.



durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure condensirt wird, indem aus der offenbar intermediär sich bildenden Aldehydverbindung die Elemente des Wassers nach folgender Gleichung austreten:



Nimmt man an, dass bei unseren oben erwähnten Versuchen die Wasserabspaltung aus dem als Zwischenproduct anzunehmenden Acetonylthioharnstoff in analoger Weise verlaufen ist, so hat man die Bildungsgleichung:

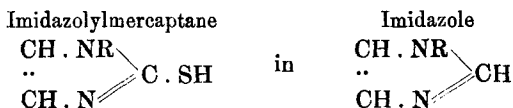


d. h. den Körper  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$  als

$\alpha$ - oder  $\beta$ -Methylimidazolyl- $\mu$ -mercaptan,

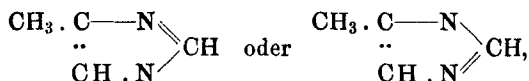
aufzufassen.

Mit dieser Auffassung harmoniren nun nicht nur die oben angegebenen Eigenschaften des Körpers, sondern vor allem sein Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure. Nach Wohl und Marckwald werden durch Erwärmen mit jener Säure die



und Schwefelsäure verwandelt: Mithin müsste aus dem Amidoacetonderivat,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ , unter analogen Bedingungen eine Base  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ ; d. h.

( $\alpha$ - oder  $\beta$ -) Methylimidazol (Methylglyoxalin),



entstehen. Diese Umwandlung vollzieht sich in der That mit grösster Leichtigkeit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 568, 1353; vergl. auch Marckwald, ebend. 25, 2354.



Man trägt 2 g der Verbindung  $C_4H_6N_2S$  in 20 ccm 10procentige, heisse Salpetersäure ein, indem man die bald eintretende, lebhaft entwickelte nitröser Gase vor weiterem Zusatz der Base zu Ende gehen lässt. Alsdann wird die farblose Lösung verdünnt, durch Zusatz der nöthigen Menge Baryumnitrat von Schwefelsäure befreit, filtrirt und eingedampft; es bleibt ein Syrup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Die mit Alkoholäther abgewaschenen Blätter oder Krystallnadeln schmelzen bei  $110^\circ$  unter Gasentwicklung, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und sind das Nitrat  $C_4H_6N_2 \cdot HNO_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_4H_7N_3O_3$ :

Procente: N 28.96.

Gef. » » 28.84.

Das Golddoppelsalz,  $C_4H_6N_2 \cdot HAuCl_4$ , ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich, schmilzt bei  $200-201^\circ$  und bildet derbe goldgelbe Prismen.

Analyse: Ber. für  $C_4H_7N_2AuCl_4$ :

Procente: Au 46.68.

Gef. » » 46.87.

Das freie Methylimidazol,  $C_4H_6N_2$ , wird aus der concentrirten Lösung des rohen Nitrats durch festes Kaliumcarbonat als Oel abgeschieden, siedet bei  $263^\circ$  unter 764 mm Druck, löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Wasser mit stark alkalischer Reaction und besitzt einen schwachen, fischartigen Geruch. Die Analyse ergab:

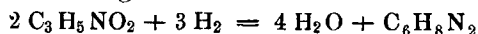
Analyse: Ber. für  $C_4H_6N_2$ .

Procente: C 58.54, H 7.32.

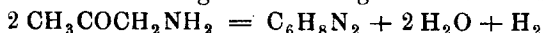
Gef. » » 58.63, » 7.74.

## 6. Ueberführung des Amidoacetons in Dimethylpyrazin.

Stoehr<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass Dimethylpyrazin erhalten wird, wenn man die bei der Reduction des Isonitrosoacetons mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Essigsäure entstandene Lösung mit Alkali versetzt und direct destillirt. Da nun nach den oben geschilderten Versuchen in der sauren Lösung Amidoaceton enthalten ist, kann das Dimethylpyrazin nicht direct aus dem Isonitrosoaceton etwa nach der Gleichung



hervorgegangen, sondern nur aus dem Amidoaceton entstanden sein. Dass sich diese Umwandlung nicht etwa glatt im Sinne der Zeichen



vollzieht, war vorausszusehen, und so hat denn auch Stoehr aus 250 g Isonitrosoaceton nur 15 g Dimethylpyrazin, d. h. etwa 10 pCt. der-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 47, 464 f.

jenigen Menge erhalten, welche sich nach der letzten Gleichung berechnet. Offenbar erleidet also das Amidoaceton eine complexe Zersetzung, wenn man es mit Alkali über freiem Feuer eindampft und destillirt.

Da beim Uebergang des Amidoacetons in Dimethylpyrazin nicht bloß Wasser, sondern auch Wasserstoff abgegeben werden muss, und da das Amidoaceton, wie oben gezeigt, stark reducirend auf Metallsalze einwirkt, so lag es nahe, zu versuchen, ob nicht bessere Ausbeuten an Pyrazinbase erzielt werden, wenn man Oxydationsmittel zusetzt, welche den Wasserstoff auf sich fixiren. Zunächst aber war zu prüfen, ob aus einer mit Alkali übersättigten Lösung von Amidoaceton bei der Destillation mit Wasserdampf überhaupt Dimethylpyrazin entweicht und event. in welchen Mengen. Zum Nachweis der Pyrazinbase eignet sich, wie Stoehr gezeigt hat, Sublimat, da das Quecksilbersalz der Base  $C_6H_8N_2 \cdot 2 HgCl_2$  in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist und sich selbst aus sehr verdünnten Lösungen ziemlich quantitativ abscheidet.

Als nun durch eine alkalisch gemachte, verdünnte Lösung von salzsaurem Amidoaceton ein Dampfstrom geleitet wurde, ging eine durch etwas Ammoniak alkalisch reagirende Flüssigkeit über, welche, wie ihr Reductionsvermögen verrieth, auch Amidoaceton enthielt; nach dem Neutralisiren mit Salzsäure gab das Destillat auf Zusatz von Sublimatlösung nur Spuren eines krystallinischen Niederschlages; somit sind auf diesem Wege keine nennenswerthen Mengen Dimethylpyrazin entstanden. Genau dieselben Resultate wurden erhalten, als wir eine noch zinnchloridhaltige Lösung des Amidoacetons, so wie sie durch Auflösen von Isonitrosoaceton in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür erhalten wird, nach dem Uebersättigen mit Kalilauge der Dampfdestillation unterwarfen.

Anders gestalteten sich die Ergebnisse, als man die mit Alkali übersättigte Amidoacetonlösung — und zwar sowohl die zinnhaltige wie die zinnfreie — vor der Destillation mit einem Oxydationsmittel, z. B. Ferricyankalium, Wasserstoffsuperoxyd, Kupfersulfat oder Sublimat versetzte. Am besten scheint Sublimat oder auch Kupfersulfat zu wirken: Es genügt daher, von den zahlreich ausgeführten Versuchen nur den folgenden mitzutheilen.

8.7 g Isonitrosoaceton wurden, wie oben angegeben, in einer Lösung von 45 g Zinnchlorür und 65 ccm rauchender Salzsäure gelöst, die klare Flüssigkeit mit 100 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung allmählich mit 240 ccm 33 procentiger Kalilauge versetzt; alsdann <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Bemerkenswerth ist der Einfluss der Mischungsfolge auf den Verlauf der Operation: wenn man nämlich die saure, zinnhaltige Lösung zuerst mit dem Sublimat versetzt und dann mit Alkali übersättigt, gehen bei der Destillation mit Wasserdampf nur geringe Mengen Dimethylpyrazin über.

wurde eine Lösung von 30 g Sublimat eingegossen, wobei sich Quecksilber abschied. Nun leitete man Wasserdampf hindurch und fing etwa 100 ccm Destillat auf.

Letzteres enthielt neben geringen Mengen Ammoniak, welche man mit Salzsäure neutralisirte, reichlich Dimethylpyrazin, welches man mit Sublimatlösung in Form der Verbindung  $C_6H_8N_2 \cdot 2HgCl_2$  niederschlug; die getrocknete Fällung betrug 20 g, also sind über 60 pCt. der theoretischen Menge an Dimethylpyrazin entstanden. Die Ausbeute ist wohl noch grösser, da bei dem beschriebenen Versuche rohes, nicht umkrystallisirtes Isonitrosoaceton zur Verwendung gekommen war.

Das aus dem Quecksilbersalz durch Destilliren mit Kalilauge abgeschiedene und mit festem Kali getrocknete Dimethylpyrazin siedete constant bei  $154^0$  (Faden ganz in Dampf; nach Stoehr bei  $155^0$ ) und erstarrte in Eiswasser zu einer farblosen Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur wieder schmolz; zwei von Hrn. stud. H. Künne ausgeführte Analysen ergaben:

Ber. für  $C_6H_8N_2$ .

Procente: C 66.67, H 7.40, N 25.92.

Gef.       »       » 66.31,   » 7.80,   » 25.70.

Der Körper zeigte auch im Uebrigen alle von Stoehr beschriebenen Eigenschaften, nur war die wässrige Lösung unserer Base sowohl gegen Lakmus wie gegen Methylorange neutral, während das von Stoehr bereitete Product eine auf Lakmus alkalisch reagirende Lösung ergeben hat.

Uebrigens liefern auch das Pyrazin selber und Tetramethylpyrazin nach L. Wolff's<sup>1)</sup> Angaben neutrale Lösungen.

Die Reaction, welche vom Amidoaceton zum Dimethylpyrazin führt, musste, auf den Amidoaldehyd angewandt, zum Pyrazin selber führen.

In der That erhielten wir, als eine verdünnte Lösung von 6 g salzsaurem Amidoaldehyd<sup>2)</sup> mit Alkali und dann mit 18 g Sublimat versetzt und darauf mit Dampf abgeblasen wurde, ein ammoniakhaltiges Destillat, aus welchem sich, nachdem es mit Salzsäure neutralisirt war, auf Zusatz von Sublimatlösung etwa 2.2 g Pyrazinquecksilberchlorid abschied; das aus letzterem isolirte Pyrazin schmolz bei  $52-53^0$ , siedete bei  $115-116^0$  und lieferte ein Pikrat,  $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (ber. Procente: C 38.83, H 2.59; gef. Procente: C 39.29,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 428; 26, 723.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte 26, 92.

H 3.13), zeigte also die von L. Wolff<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften (Schmp. 55°, Sdp. 115°; Schmelzpunkt des Pikrats 157°).

Inzwischen hat L. Wolff, wie wir aus dem letzten Heft dieser Berichte (S. 1830) ersehen, das Amidoacetal in Pyrazin übergeführt und zwar auf einem Wege, der dem von uns eingeschlagenen sehr ähnlich ist. Er kocht nämlich eine salzsaure Lösung des Amidoacetals mit Sublimat (resp. Platinchlorid), wendet also ebenfalls ein oxydirendes Metallsalz an: offenbar wird durch die Wirkung der heissen Salzsäure das Amidoacetal zunächst in Amidoaldehyd verwandelt, und dieser fällt, wie die Abscheidung von Quecksilberchlorür verräth, bereits in der sauren Lösung der Oxydation anheim, während bei dem von uns benutzten Verfahren die Oxydation sich lediglich in der alkalischen Lösung vollzieht.

## II. Amidopropylmethylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$ . (3-Amino-2-pentanon.)

Um zu prüfen, ob unter den nämlichen Bedingungen, welche die Darstellung des Amidoacetons aus dem Isonitrosoaceton ermöglicht hatten, auch andere  $\alpha$ -Amidoketone sich würden bereiten lassen, haben wir zunächst die

### Reduction des Isonitrosopropylmethylketons, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{C}_2\text{H}_5$ ,

(= Isonitrosoäthylacetons) vorgenommen. Dieselbe führt, wie Treadwell<sup>2)</sup> gefunden hat, zum Dimethyldiäthylpyrazin (Diäthylketin),  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ , wenn man als Reductionsmittel Natriumamalgame benutzt, oder wenn man die mit Zinn und Salzsäure reducirte Lösung alkalisiert und dann mit Dampf abbläst.

Wir verfahren dagegen bei der Reduction von 11.5 g Isonitrosoäthylaceton mit 45 g Zinnchlorür und etwa 60 ccm rauchender Salzsäure genau in derselben Weise, wie es weiter oben (S. 2200) für die Reduction des Isonitrosoacetons ausgeführt worden ist. Die entzintte, fast farblose Lösung erstarrte bereits während des Eindampfens im Vacuum zu einem schwach bräunlich gefärbten Krystallbrei, welcher sich in 15 ccm absolutem, kochendem Alkohol unter Hinterlassung sehr geringer Mengen Salmiak löste. Die heiss filtrirte, alkoholische Lösung gestand beim Erkalten zu einem Filz feiner Nadeln, welche abgesogen und mit eiskaltem Alkohol-Aether gewaschen, blendendweiss erschienen (4 g). Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen desselben Salzes gewinnen. Ueber Schwefelsäure, und dann bei 100° getrocknet, schmilzt es bei 150 — 151° zu einer gelben Flüssigkeit, welche allmählich Gas entwickelt, löst sich sehr leicht in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 720.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 1463, 2158.

Wasser, leicht in warmem, absolutem Alkohol, nicht in Aether, und erwies sich durch die Analysen als salzsaures

Amidopropylmethylketon,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl}$ .

Procente: C 43.63, H 8.73, Cl 25.78.

Gef. » » 43.54, 43.33, » 9.15, 8.99, » 26.10.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Natriumpikrat, Platin- und Goldchlorid keine Fällung. Sie reducirt Fehling'sche Lösung, aber erst beim Erwärmen (Unterschied vom Amidoaceton). Eine alkoholische Lösung des Chlorhydrates liefert mit alkoholischem Platinchlorid ein gelbes Krystallpulver des entsprechenden Chloroplatinates,  $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO})_2\text{PtCl}_6$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 31.75.

Gef. » » I. 32.13, II. 31.45.

Das Platinsalz löst sich leicht in Wasser, schießt daraus beim langsamen Verdunsten der Lösung in schönen orangerothern Krystallen (Analyse II) an und schäumt bei  $184^\circ$  unter Schwärzung auf.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit starker Kalilauge, so scheidet sich die Base als Oel aus, um sofort zu weissen Krystallen zu erstarren. Die Krystalle verwandeln sich beim Erwärmen der Flüssigkeit in ein farbloses Oel und gehen auf Zusatz von mehr Wasser wieder in Lösung.

Wird eine verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali versetzt und dann mit Dampf destillirt, so geht das Amidopropylmethylketon mit den Wasserdämpfen über, und lässt sich, wenn man das Destillat mit Salzsäure übersättigt und im Vacuum eindampft, als Chlorhydrat vom Schmp.  $150-151^\circ$  (ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl}$  Procente: Cl 25.78, gef. 26.34) wiedergewinnen. Im Destillat finden sich ferner kleine Mengen von Ammoniak und ausserdem eine noch nicht isolirte Verbindung, welche eine Gelbfärbung hervorruft, wenn man das Destillat mit Salzsäure neutralisirt.

Ueber das Verhalten des Amidopropylmethylketons bei der Destillation für sich und über seine Umwandlung in Dimethyldiäthylpyrazin soll später berichtet werden.