

Die bei 285—290^o siedende freie Base ist frisch destillirt ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel von nicht unangenehmem Geruch, der an denjenigen des Terpentinsöls erinnert. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig, destillirt man schnell, so geht ein fast farbloses Oel über, verlangsamt man aber die Destillation oder unterbricht man sie auch nur einen Augenblick, so erhält man ein braun gefärbtes Destillat, zuletzt tritt vollständige Verharzung ein. Es ist uns daher auch nicht möglich gewesen, die Moleculargrösse der Basis, welcher nach der Zusammensetzung des salzsauren und des pikrinsauren Salzes die Formel $(C_7H_{11}N)_2$ zuzusprechen ist, durch eine Dampfdichtebestimmung voll zu beweisen. Bei der Einwirkung von Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100^o erhält man, während sich viel harzige Producte bilden, nur das schwerlösliche jodwasserstoffsäure Salz der unveränderten Basis. Aus dem Einwirkungsproduct mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid konnte ebensowenig eine neue Verbindung isolirt werden, und allen selbst den stärksten Reductionsmitteln leistet die Base entweder vollständig Widerstand, indem sie aus dem Reactionsproduct unverändert zurückgewonnen wird, oder es tritt Verharzung ein. Lässt man sie im offenen Gefäss längere Zeit an der Luft stehen, so geht sie allmählich unter Braunfärbung in das isomere *c*-Isopropylpyrrol über.

Wir betrachten die vorstehenden Versuche nicht als abgeschlossen und gedenken sowohl andere Homologe des Pyrrols als auch Pyrrol-derivate der gleichen Reaction zu unterwerfen.

260. Ludwig Wolff: Ueber Acetal- und Diacetalamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 12. April.)

Im Anschluss an meine Untersuchungen¹⁾ über die Bildung von Ketinen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Verbindungen mit

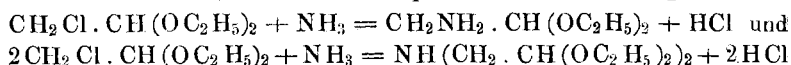
den Gruppen $\begin{array}{l} -CO \\ | \\ -CH(OH) \end{array}$ habe ich neuerdings versucht, die den Ketinen zu Grunde liegende Base $C_4H_4N_2$, das Pyrazin, (Aldin nach V. Meyer) aus Chloracetal darzustellen, indem ich letzteres mittelst Ammoniak in Acetalamin überführte, das bei der Abspaltung der Acetalgruppen die gesuchte Verbindung geben konnte.

¹⁾ Diese Berichte XX, 427.

Die bis jetzt erhaltenen Resultate machen es mir sehr wahrscheinlich, dass ich das Pyrazin bereits in Händen habe, wenn mir auch wegen der sehr schlechten Ausbeute an Base der absolut sichere Nachweis ihrer Existenz nicht gelungen ist.

Die kürzlich erschienene vorläufige Mittheilung von A. Wohl¹⁾, welche den gleichen Gegenstand behandelt, veranlasst mich, schon heute über das Ergebniss der Versuche kurz zu berichten.

Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetal. Wird Chloracetal mit dem 4 — 5 fachen Volumen bei 0° gesättigten Ammoniakwassers in Röhren 12—14 Stunden auf 130° erhitzt, so erhält man neben wenig unverändertem Chloracetal zwei neue Basen, Acetalamin und Diacetalamin, welche entsprechend den Gleichungen:



entstehen und leicht von einander getrennt werden können. Zu diesem Zweck wird der braun gefärbte Röhreninhalt, der zuweilen aus 2 Schichten besteht, mit etwas Wasser verdünnt und 3 — 4 Mal mit Aether ausgeschüttelt, um Diacetalamin und Chloracetal aus der Lösung zu entfernen; aus letzterer scheidet man dann mittelst kohlensauren Kaliums das Acetalamin ab, welches nach sorgfältigem Trocknen mit Baryumoxyd sofort constant bei 163° überdestillirt; es bildet das Hauptproduct der Reaction. Der aetherische Extract, welcher nur kleine Mengen von Acetalamin enthält, wird direct der fractionirten Destillation unterworfen; bis 200° geht ein Gemisch von Chloracetal und Acetalamin über, dann steigt die Temperatur rasch auf 250°, und von 250 — 260° erhält man das Diacetalamin als gelb gefärbtes Oel, das zur völligen Reinigung nochmals bei vermindertem Druck destillirt werden muss.

Acetalamin $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ist eine farblose, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht lösliche Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft Kohlensäure absorbirt; es siedet ohne Zersetzung bei 163° und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus folgender Analyse:

0.2227 g gaben 0.4421 g Kohlensäure und 0.2274 g Wasser.

0.1789 g gaben 17.3 cem Stickstoff bei 22° und 750 mm Druck.

	Ber für $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	Gefunden
C	54.13	54.14 pCt.
H	11.27	11.34 »
N	10.52	10.77 »

Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag, mit Goldchlorid ein Oel, das bald zu gelben Täfelchen erstarrt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 616.

Das von Wohl bereits dargestellte Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in glänzenden, gelben Blättchen, welche nach der Formel $(\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2)_2 \text{PtCl}_4$ zusammengesetzt sind; beim Eindampfen der wässrigen Lösung findet Zersetzung statt.

0.2743 g lufttrockner Substanz gaben beim Vorbrennen 0.0791 g Platin.
0.2371 g gaben 0.1870 g Kohlensäure und 0.1060 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.78	28.83 pCt.
C	21.32	21.51 »
H	4.73	4.93 »

Gegen verdünnte Säuren ist das Acetalamin nicht beständig, denn seine schwefelsaure Lösung vermag schon nach mehrstündigem Stehen ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, eine Erscheinung, welche die freie Base nicht zeigt. Sehr rasch erfolgt diese Zersetzung beim Kochen der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, und zwar werden hierbei, wie ein mit 8 g Substanz ausgeführter Versuch zeigte, die Acetalgruppen fast quantitativ in Form von Alkohol abgespalten. Aus der resultirenden, braungefärbten Lösung, welche stark reducirt, versuchte ich den Aldehyd zu isoliren, indem ich die Flüssigkeit mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzte, allein schon bei gewöhnlicher Temperatur schieden sich alsbald braune harzige Massen ab, und nachfolgende Destillation mit Wasserdampf lieferte ein alkalisches Destillat, das ausser Ammoniak eine äusserst flüchtige, penetrant riechende Base enthielt. Das Goldsalz der letzteren ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in schwefelgelben Nadelchen; zu einer Untersuchung reichte die mir zu Gebote stehende Menge nicht aus.

Ein etwas besseres, wenn auch nicht völlig befriedigendes Resultat erzielte ich beim Erwärmen von Acetalamin mit wasserfreier Oxalsäure (im Verhältniss gleicher Moleküle). Werden beide Verbindungen in einer Retorte auf $110 - 120^\circ$ erhitzt, so beginnt unter Bräunung der Masse eine lebhaftere Einwirkung, und man erhält bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis 190° ein wasserhelles Destillat, in dem ausser Alkohol, Oxaläther u. s. w. eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Base nachgewiesen werden konnte, welche auf Lakmus neutral reagirt und aus ihrer wässrigen Lösung mittelst kohlensauren Kaliums als Oel abgeschieden wird.

Das Goldsalz, völlig verschieden von dem oben beschriebenen, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen, welche bei ca. 200° schmelzen; dasselbe scheint zu Folge einer Goldbestimmung nach der Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2 \cdot (\text{AuCl}_2\text{HCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt zu sein, doch möchte ich mir hierüber endgiltige Angaben vorbehalten.

Diacetalamin, $\text{NH}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$, siedet bei gewöhnlichem Druck mit geringer Zersetzung bei 258—260°, unter 5 cm Druck unzersetzt bei 173—174°. Es bildet eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, schwimmt auf Wasser und mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol, Aether und Chloroform. Es giebt mit dem 6—8 fachen Volumen kalten Wassers eine klare, stark alkalisch reagirende Lösung, die sich bei gelindem Erwärmen trübt und bei Steigerung der Temperatur einen grossen Theil der Base in Oeltropfen abscheidet; beim Erkalten der Flüssigkeit tritt wieder vollständige Lösung ein. Auch selbst sehr verdünnte Lösungen zeigen diese charakteristische Erscheinung.

Die Analyse der in vacuo destillirten Base ergab die Formel $\text{NH}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$.

0.2243 g gaben 0.4740 g Kohlensäure und 0.2218 g Wasser.

0.2353 g gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 14° und 759 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83	57.63 pCt.
H	10.84	10.96 »
N	5.61	5.92 »

Mit verdünnter Schwefelsäure giebt die Base eine gelbe Lösung, welche sich beim Kochen braun färbt und dann Silberlösung zu reduciren im Stande ist; auch hier lassen sich im Reactionsproduct erhebliche Mengen von Alkohol nachweisen.

Das Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser in orangerothen Tafeln vom Schmelzpunkt 121°; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $[\text{NH} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2 \cdot \text{PtCl}_4]$.

0.2119 g gaben 0.1921 g Chlorsilber und 0.0458 g Platin.¹⁾

0.2119 g gaben 0.2445 g Kohlensäure und 0.1172 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.44	21.61 pCt.
Cl	23.47	23.35 »
C	31.73	31.47 »
H	6.16	6.14 »

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung findet eine Zersetzung statt, und es scheidet sich alsbald ein in heissem Wasser sehr schwer lösliches, in zimberrothen Nadeln krystallisirendes Platinsalz aus, das ich nicht näher untersucht habe.

Strassburg, im April 1888.

¹⁾ Ausgeführt nach der empfehlenswerthen Methode von Wallach, diese Berichte XIV, 753.