

$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	COH	$\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	COOH
$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	COH	$\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	COOH
Aethylenglycol (Aethandiol)	Glyoxal (Aethandial)	Aethylendiamin (Aethandiamin)	Oxalsäure (Aethandisäure)
$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	COH	$\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	COOH
COH	$\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	COOH	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Glycolaldehyd ¹⁾ (Aethanolal)	Amidoacetaldehyd (Aethanalamin)	Amidoessigsäure (Aethanaminsäure)	Glycolsäure (Aethanolsäure)
	$\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	COOH	
	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	COH	
	Amidoäthylalkohol (Aethanolamin)	Glyoxylsäure (Aethanalsäure)	

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Lorenz Ach, welcher mich bei obigen Versuchen unterstützt hat, besten Dank.

19. W. Marckwald und Al. Ellinger: Ueber ein Derivat des Amidoacetals.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Aus den Salzen der Amidoketone lassen sich die freien Basen im Allgemeinen nicht abscheiden, sondern dieselben gehen im Entstehungszustande, wie zahlreiche Untersuchungen gelehrt haben, unter Wasserabspaltung und Verlust von Wasserstoff in Condensationspro-

ducte über, die nach der allgemeinen Formel $\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CR} \\ \text{---} \\ \text{CR}=\text{CH} \end{array} \text{N}$ con-

stituirt sind. Der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse, dem nach V. Meyer und Erich Braun ²⁾ der Name Aldin, nach L. Wolff ³⁾ der Name Pyrazin zukommt, ist bisher mit Sicherheit nicht erhalten worden. Bei der Destillation von Amidoacetal mit Oxalsäure erhielt L. Wolff ⁴⁾ ein Product, in welchem er diesen Körper vermuthete, ohne dass er indessen die Identität nachzuweisen vermochte. Behandelt man Amidoacetal mit Säuren, wodurch das Acetal gespalten wird, und macht man die Lösung nunmehr alkalisch, so lässt sich aus dem Reactionsproduct ebensowenig das zu erwartende Aldin gewinnen.

Eine der Aldincondensation ganz analoge Reaction vollzieht sich nun glatt und leicht, wenn man von einem Säurederivat des Amido-

¹⁾ E. Fischer und Landsteiner, diese Berichte 25, 2549.

²⁾ Diese Berichte 21, 19.

³⁾ Diese Berichte 20, 425.

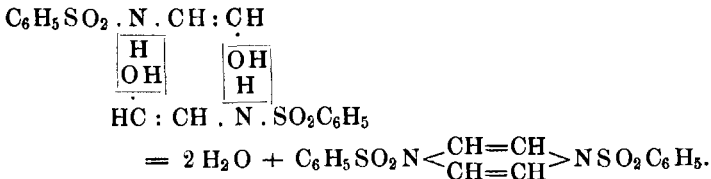
⁴⁾ Diese Berichte 21, 1481.

acetals ausgeht. Schüttelt man diese Base in wässriger alkoholischer Lösung mit Benzolsulfochlorid, so erhält man ein Oel, welches offenbar das Benzolsulfoamidoacetal $C_6H_5SO_2NHCH_2CH(O C_2H_5)_2$ darstellt. Da es nicht unzersetzt flüchtig war, so wurde auf eine Reindarstellung zur Analyse verzichtet. Wenn man das Oel mit concentrirter Salzsäure in der Kälte schüttelt und schliesslich zur Beendigung der Reaction noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so wird Alkohol abgespalten und das Oel verwandelt sich in eine feste Masse. Nach dem nöthigenfalls wiederholten Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man das Reactionsproduct in weissen, bei 163^0 schmelzenden Krystallen, die sich in Wasser nicht, in den meisten übrigen Lösungsmitteln in der Kälte sehr schwer, in der Hitze etwas leichter lösen. Man konnte zunächst vermuthen, dass die neue Verbindung aus dem Benzolsulfoamidoacetal durch einfache Hydrolyse entstanden war und also den zugehörigen Aldehyd darstellte. Allein die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung zeigten, dass der Körper aus dem intermediär gebildeten Benzolsulfamidoaldehyd durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aus zwei Molekülen des Aldehyds entstanden war.

Ber. für $C_{16}H_{14}S_2N_2O_4$ Proc.: C 53.04, H 3.87, N 7.73, S 17.68; Gefunden Proc.: C 52.75, 53.45, H 4.25, 4.34, N 7.46, S 16.96.

Moleculargewicht¹⁾: Ber. 362; Gef. 351, 384.

Die Condensation konnte nicht wohl anders verlaufen sein, als dass der Benzolsulfoamidoaldehyd in der Form des ungesättigten Alkohols nach folgendem Schema reagirt hatte:



Die Verbindung war alsdann als Dibenzolsulfodihydroaldin anzusprechen.

Da Versuche, die Benzolsulfongruppen abzuspalten, nicht gelangen, ohne dass gleichzeitig eine völlige Zersetzung des stickstoffhaltigen Ringes eintrat, so musste der Nachweis dafür, dass der Verbindung die obige Constitution zukam, auf anderem Wege erbracht werden. Man konnte hoffen durch Reduction derselben zum Dibenzolsulfo-diäthylendiamin $C_6H_5SO_2N < \begin{array}{c} CH_2 : CH_2 \\ CH_2 : CH_2 \end{array} > NSO_2C_6H_5$ zu gelangen,

²⁾ Die Moleculargewichtsbestimmungen mussten wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführt werden und sind daher etwas abweichend.

das aus Diäthylendiamin und Benzolsulfochlorid entsteht. Zu dem Behufe wurden 2 g der Verbindung in 90 g siedendem Amylalkohol gelöst und in die Lösung 3.5 g metallisches Natrium eingebracht. Nach beendigter Reaction wurde die Lösung mit Wasser geschüttelt und die beiden Flüssigkeitsschichten getrennt. Da eine Probe des Amylalkohols sich fast ohne Rückstand verflüchtigte, so konnte das Dibenzolsulfodiäthylendiamin nicht entstanden sein, welches sich in der amyalkoholischen Lösung hätte vorfinden müssen. Es blieb aber noch die Möglichkeit, dass die Benzolsulfogruppen abgespalten waren, indem sich freies Diäthylendiamin gebildet hatte. Daher wurde in der wässrigen Lösung nach dieser Base gesucht und dieselbe auch aufgefunden. Bei der Destillation der Lösung ging eine alkalisch reagirende Flüssigkeit über, die den Geruch des Diäthylendiamins besass.

Das Thermometer stieg anfangs langsam von 100—130°, dann schnell bis gegen 180°. Das Destillat gab mit Jodwismuthjodkalium den charakteristischen, scharlachrothen, krystallinischen Niederschlag, mit Platinchlorid aus verdünnter Lösung die vierseitigen, gelben Blättchen ganz so, wie sie A. W. v. Hofmann ¹⁾ beschreibt. Zur Identificirung wurde endlich noch die Dibenzoylverbindung durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt, die nach dem Umkrystallisiren ans Alkohol bei 190—191° schmolz. Das Platinsalz wurde analysirt und gab:

Ber. für $C_4H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ Proc: 39.27; gef. Proc.: 39.22.

Zur technischen Gewinnung des Diäthylendiamins (Piperazins) ist der vorstehend skizzirte Weg durchaus ungeeignet.

20. L. Knorr: Notiz über die Pyrazolinreaction.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]
(Eingegangen am 2. Januar.)

Pyrazolinbasen, welche vom Phenylhydrazin abstammen, zeigen eine charakteristische Reaction, auf welche ich früher wiederholt aufmerksam gemacht habe.

Sie verwandeln sich in saurer Lösung unter dem Einfluss oxydirender Mittel, wie Chromsäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. in fuchsinrothe bis blaue Farbstoffe.

»Diese »Pyrazolinreaction« gestattet die Erkennung sehr geringer Mengen der betreffenden Pyrazoline.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3301.