

214. S. Gabriel und Th. Posner: Reduction des Isonitrosoessigesters.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

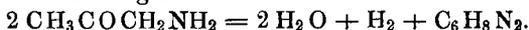
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Nachdem gezeigt worden ist, dass bei der Reduction der fetten  $\alpha$ -Isonitrosoketone<sup>1)</sup> die entsprechenden Amidoketone entstehen und sich unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln isoliren lassen, war zu prüfen, wie sich Isonitrosoketonsäureester unter ähnlichen Bedingungen verhalten würden.

Wir haben zu den betreffenden Versuchen zunächst den leicht zugänglichen Isonitrosoacetessigester  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  gewählt.

Dieser Ester ist bereits von Wleugel<sup>2)</sup> mit salzsaurer Zinnchlorürlösung reducirt worden und hat, als man die entstandene Lösung entzinnte, mit Natronlauge neutralisirte, eindunstete und den Rückstand mit Ligroin auszog, Ketindicarbonsäureester (= Dimethylpyrazindicarbonsäureester) geliefert.

Bei analoger Behandlung war früher aus dem Isonitrosoketon das Ketin (Dimethylpyrazin) erhalten worden, welches jedoch nicht als ursprüngliches Reducionsproduct aufzufassen ist, sondern aus dem in erster Linie entstandenen Amidoaceton durch Austritt von Wasser und Wasserstoff hervorgeht:



Man durfte also hoffen, durch Reduction des Isonitrosoacetessigesters den Amidoacetessigester zu gewinnen.

Wir haben sie wie folgt ausgeführt.

12 g Nitrosoester werden in eine Lösung von 36 g krystallisiertem Zinnchlorür in 60 ccm rauchender Salzsäure unter Umschütteln und Kühlung mit Leitungswasser allmählich gelöst; dann fügt man metallisches Zinn hinzu und erwärmt unter Umschwenken etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Die Lösung wird mit heissem Wasser (ca. 1.5 L) verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, filtrirt und im Vacuum bei 40—50° völlig eingedampft. Der Rückstand ist anfangs syrupös, erstarrt aber schliesslich von den Rändern aus schon im Kolben zu einer farblosen, blättrigen Krystallmasse; man löst sie in einer geringen Menge absoluten Alkohols, wobei etwas Salmiak zurückbleibt.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte 26, 2197; vergl. auch ebend. 27, 1037. A. a. O. ist die Darstellung des Amidoacetons und Amido-propylmethylketons beschrieben.

Inzwischen hat Hr. H. Künne auf demselben Wege das Amidoäthylmethylketon  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}\text{CH}_3$  aus Isonitrosoäthylmethylketon  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{CO}\text{CH}_3$  bereitet; er wird demnächst darüber berichten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1050.

Die alkoholische Lösung lässt auf allmählichen Zusatz von Aether weisse Nadeln (ca. 6 g) ausfallen, welche bei 95° unter Zersetzung schmelzen und aus salzsaurem

$\alpha$ -Amidoacetessigester,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Cl}$ , bestehen, dem jedoch, wie die folgende Analyse lehrt, immer noch geringe Mengen Salmiak beigemischt sind.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Cl}$ .

	Procenle:	C 39.7,	H 6.6,	Cl 19.6,	N 7.7
Gef.	»	» 37.8,	» 6.9,	» 21.8,	» 9.2

Unter der Annahme, dass die Substanz 5 pCt. Salmiak enthält, berechnen sich die Zahlen C = 37.7, H = 6.6, Cl = 21.9, N = 8.6, welche den gefundenen sehr nahe kommen. Die Anwesenheit des Salmiaks verräth sich ferner dadurch, dass die wässrige Lösung der Substanz mit Platinchlorid eine deutliche Fällung von Platinsalmiak giebt. Durch die weiter unten beschriebenen Derivate ist übrigens völlig sichergestellt, dass salzsaure Amidoacetessigester vorliegt.

Das genannte Chlorhydrat ist hygroskopisch, löst sich äusserst leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether; die wässrige Lösung zeigt sehr starkes Reductionsvermögen: sie reducirt in der Kälte sofort Fehling'sche Lösung, fällt aus Kupferchloridlösung in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme unter lebhafter Gasentwicklung sofort Kupferchlorür, und scheidet auf Zusatz von Goldchlorid metallisches Gold ab; sie bleicht ferner sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung Lakmusfarbstoff.

Weder die wässrige noch die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Platinchlorid eine Fällung — abgesehen von geringen Mengen Platinsalmiak; fügt man aber Aether zu der absolut alkoholischen, mit Platinchlorid versetzten Lösung, so scheiden sich beim Reiben feine, zu Gruppen vereinigte Nadeln eines Platinsalzes ab, welches an der Luft zerfliesst, schon unter 100° verharzt und Krystallalkohol zu enthalten scheint.

Leichter erhältlich ist das Pikrat  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , welches in feinen Krystallen ausfällt, wenn man 0.5 g Chlorhydrat mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Natriumpikrat übergiesst; die Fällung wird mit Eiswasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Sie schmilzt bei 129° unter Bräunung und ergab bei der Analyse:

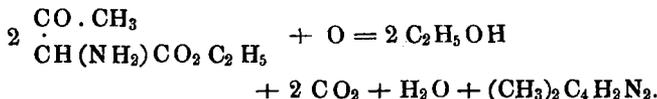
Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{10}$ .

	Procenle:	C 38.5,	H 3.7,	N 15.0.
Gef.	»	» 38.1,	» 4.0,	» 14.8.

Wird die Lösung des Chlorhydrates mit Ammoniak oder Alkali versetzt, so färbt sie sich von der Oberfläche aus vorübergehend röthlich und scheidet beim Stehen an der Luft oder beim Einengen auf dem Wasserbade Krystallnadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 86° schmelzen und also offenbar den von Wleugel beschriebenen Ketindicarbonsäureester (Dimethylpyrazin-

dicarbonsäureester)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{N}_2 \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Schmp.  $85.5^\circ$ ) darstellen; gleichzeitig macht sich der Geruch nach Dimethylpyrazin bemerkbar, ein Beweis, dass der Ester wenigstens theilweise gespalten worden ist. Dieselben Nadeln scheiden sich auch allmählich aus der neutralen Lösung des Chlorhydrates aus.

Eine vollständigere Spaltung resp. Oxydation wird erreicht, wenn man Amidoacetessigesterchlorhydrat (1.8 g) in 50 ccm Wasser mit 20 ccm 33procentiger Kalilauge übersättigt, dann eine Lösung von 5 g Kupfervitriol zusetzt und mit Dampf abbläst. Das Destillat braucht etwa 4.5 ccm n. Salzsäure zur Neutralisation des Ammoniaks, also sind etwa 45 pCt. des Amidokörpers unter Abspaltung von Ammoniak zerlegt worden; aus dem neutralisirten Destillat werden mit Sublimat etwa 1.8 g Dimethylpyrazinquecksilberchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$ , niedergeschlagen, d. h. über 50 pCt. derjenigen Menge, welche sich nach folgender Gleichung berechnet:



Wir haben schliesslich den Amidoacetessigester zur weiteren Kennzeichnung mit folgenden Körpern umgesetzt:

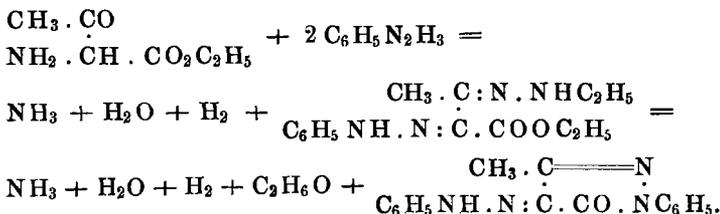
1. *Phenylhydrazin* (6.0 g) wurde im gleichen Gewicht Eisessig mit einer Lösung von 2.0 g salzsaurem Amidoester und 2.0 g Natriumacetat in 60 ccm Wasser 4 Stunden lang auf ca.  $60^\circ$  erhalten: am Boden des Kolbens hatte sich eine rothgelbe, ölige Masse abgesetzt, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte und aus siedendem Holzgeist in orangerothern Nadeln vom Schmp.  $153^\circ$  anschoss. Nach den Analysen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ .

Procente: C 69.1, H 5.0, N 20.1.

Gef. » » 69.1, » 5.2, » 20.4.

und Eigenschaften ist die Verbindung mit Knorr's Phenylmethylpyrazolonazobenzol<sup>1)</sup> (Schmp.  $155^\circ$ ) identisch, welches also im vorliegenden Falle sich wie folgt gebildet hat:

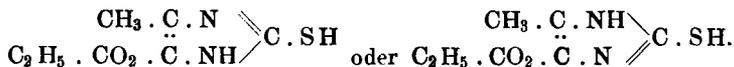


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 137 (Diese Berichte 20, Ref. 261).

Wie aus dem Amidoaceton das Methylglyoxalphenylosazon,  $\text{CH}_3\text{C}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CH}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)$  entsteht<sup>1)</sup>, ist mithin aus dem Amidoacetessigester wenigstens intermediär der jenem Osazon entsprechende Carbonsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{C}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  hervorgegangen: letzterer hat alsdann unter Austritt der Elemente des Aethylalkohols das Pyrazolonderivat geliefert.

2. *Rhodankalium* und salzsaurer Amidoacetessigester geben, wenn man sie in äquivalenten Mengen in Wasser löst und auf dem Wasserbade eindampft, einen Krystallkuchen, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser ein schwach gelbes Pulver darstellt und alsdann aus siedendem Wasser in schneeweißen Nadeln anschießt. Schmelzpunkt  $229^\circ$  unter Schäumen. Die Analysen stimmen auf den

Mercaptomethylimidazolcarbonsäureester,



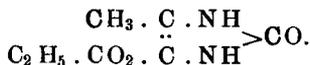
Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_2$ .

Procente: C 45.2, H 5.4, S 17.2.

Gef. » » 45.2, » 5.4, » 17.7.

3. *Kaliumcyanat* wirkt analog dem Rhodankalium; die Lösung jenes Salzes und des salzsauren Amidoacetessigesters erstarrt auf dem Wasserbade zu einem farblosen Krystallbrei. Das Product krystallisirt aus siedendem Wasser in weissen Nadeln vom Schmp.  $220-221^\circ$  und besteht der Analyse zufolge aus

Methylimidazolcarbonsäureester,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 49.4, H 5.9.

Gef. » » 49.4, » 5.9.

## 215. Ludwig Knorr: Zur Kenntniss des Morphins.<sup>2)</sup>

[III. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Da ich in der Folge die analytische Untersuchung des Morphins gemeinschaftlich mit befreundeten Fachgenossen fortsetzen werde, so sehe ich mich veranlasst, einige bereits vor längerer Zeit ausgeführte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2202.

<sup>2)</sup> Frühere Mittheilungen: Diese Berichte 22, 181, 1113 (2081). Die Folgerungen, welche ich für die Constitution des Methylmorphimethins und