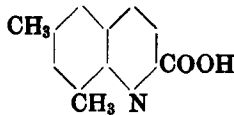


Oxydation des Phtalons zu *o-p*-Dimethylchinaldinsäure,

Die Oxydation erfolgte nach dem von Wilhelm Königs und J. U. Nef<sup>1)</sup> zur Oxydation des Phtalons des Py-3-Phenylchinaldins benutzten Verfahren. 1 g fein gepulverten Phtalons wird in 10 ccm Wasser suspendirt und auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird aus einem Tropftrichter die Lösung von 2.5 g Chromsäure langsam zugetropft, und nach dem letzten Tropfen wird noch 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich das gelbe Phtalon in einen braunen Niederschlag von Chromat umgewandelt hat. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser.

Das getrocknete Chromat wird mit wenig verdünnter Natronlauge versetzt, erhitzt und heiss filtrirt. Aus dem erhaltenen Filtrat wird die freie *o-p*-Dimethylchinaldinsäure vollständig durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie krystallisirt in gelben Flocken, aus heissem Alkohol in gelblichen Nadeln. Ausbeute sehr gering. Die Säure ist in Wasser und kaltem Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt nicht unzersetzt. Mit Platinchlorid bildet sie ein amorphes Doppelsalz.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}NCOOH$ .

Procente: C 71.65, H 5.47, N 6.9.

Gef. » » 71.53, » 6.1, » 7.2.

Plovdiv (Bulgarien), 15. Juni 1895.

### 311. Georg Kalischer: Zur Constitution der Isonitrosoketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Claisen und Manasse<sup>2)</sup> gewannen aus Methylpropylketon, Amylnitrit und conc. Salzsäure einen bei 48—51° schmelzenden Isonitrosokörper, der entweder nach der Formel  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCH : (NOH)$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NO) \cdot CO \cdot CH_3$  zusammengesetzt sein musste. Die aus Aethylacetessigester<sup>3)</sup> und salpetriger Säure entstehende Isonitrosoverbindung, welche sicher die letztere Formel besitzt, zeigte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2428.

<sup>2)</sup> Claisen und Manasse, diese Berichte 22, 528.

<sup>3)</sup> V. Meyer und Züblin, diese Berichte 11, 323.

den Schmp. 53—55°. Da auch die Osazone und Glyoxime aus beiden Isonitrosokörpern kleine Unterschiede in den Schmelzpunkten aufwiesen, glaubte Claisen zwei isomere Isonitrosoketone vor sich zu haben, und demzufolge dem aus Methylpropylketon bereiteten die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ , zuschreiben zu dürfen.

Wie schon Hr. Prof. S. Gabriel <sup>1)</sup> in dieser Zeitschrift vorläufig mitgeteilt hat, habe ich nun die Isonitrosoverbindung aus Methylpropylketon nach dem bei dem Isonitrosoacetone bereits angewandten Verfahren der Reduction unterworfen und von dem erhaltenen salzsauren Amidomethylpropylketon, das also die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , HCl haben sollte, eine grössere Reihe von Derivaten dargestellt. Bei einer Vergleichung der Schmelzpunkte und des Aussehens dieser Substanzen mit den analogen Körpern <sup>2)</sup> aus dem angeblich Isomeren, das durch Reduction des aus Aethylacetessigester erhaltenen Isonitrosokörpers von Gabriel und Pinkus <sup>3)</sup> gewonnen war, ergab sich eine fast völlige Uebereinstimmung, die aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist:

Amidomethylpropylketon	aus Methylpropylketon	aus Aethylacetessigester
	Schmelzpunkt:	
Salzsaures Salz . . . . .	143—50°	150—51°
Platinsalz . . . . .	184°	184°
Benzolsulfamidomethylpropylketon . . . . .	120—21°	120°
Methyläthylimidazolylmercaptan . . . . .	über 310°	über 320°
Methyläthylimidazol:		
Pikrat . . . . .	155—57°	155—58°
Goldsalz . . . . .	162—66°	162—67°
Methyläthylimidazol . . . . .	270—71°	270°

War es schon nach diesen Resultaten höchst wahrscheinlich, dass das von mir reducirte Isonitrosomethylpropylketon, entgegen der Claisen'schen Auffassung, die Constitution



habe, so gelang es noch, einen endgültigen Beweis auf experimentellem Wege zu führen, der die Structuridentität der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Isonitrosoverbindungen unzweifelhaft sicherstellt.

<sup>1)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1037.

<sup>2)</sup> Gabriel und Pinkus, diese Berichte 26, 2208.

<sup>3)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1041.

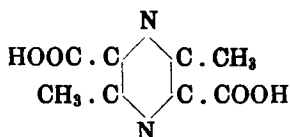
Während aus  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  Dimethyldiäthylpyrazin<sup>1)</sup>  $\text{C}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entsteht, würde die isomere Isonitrosoverbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$  zu Dipropylpyrazin  $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2$  führen.

Diese beiden procentisch gleich zusammengesetzten Pyrazine sollten sich bei der Oxydation unterscheiden: Während das erstere schliesslich Pyrazintetracarbonsäure<sup>2)</sup> liefern müsste, konnte aus dem letzteren nur Pyrazindicarbonsäure entstehen.

Von der Oxydation des erhaltenen alkylirten Pyrazins war also Aufschluss über die Constitution des angewandten Isonitrosomethylpropylketons zu erwarten.

Bei dem Versuche, eine vollständige Oxydation der Seitenketten zu erzielen, wurde eine vierbasische Säure, anscheinend Pyrazintetracarbonsäure, erhalten und in Form ihres Silbersalzes isolirt, welches aber, wie die Analyse zeigte, noch mit einer durch unvollkommene Oxydation entstandenen kohlenstoffreicheren Säure verunreinigt war.

Dagegen gelang es durch vorsichtige Oxydation eine Säure in reinem Zustande zu gewinnen, die eine völlige Identität mit der von Wlengel<sup>3)</sup> aus dem Isonitrosoacetessigester dargestellten Dimethylpyrazindicarbonsäure aufwies. Letztere Verbindung besitzt aber nach ihrer Bildungsweise die Constitution:



Die Entstehung dieser Säure aus Dipropylpyrazin wäre undenkbar, aus Dimethyldiäthylpyrazin dagegen leicht erklärlich. Da somit Dimethyldiäthylpyrazin aus dem in Frage stehenden Isonitrosomethylpropylketon entstanden ist, so hat dieses die Zusammensetzung:



#### Versuch einer Oxydation des Dimethyldiäthylpyrazins zur Pyrazintetracarbonsäure.

Eine Lösung von 23 g Kaliumpermanganat (12 Mol.) in 1150 ccm destillirtem Wasser wurde mit 2 g Dimethyldiäthylpyrazin (1 Mol.) versetzt und am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Nach ungefähr 18 Stunden war die Flüssigkeit nur noch schwach roth gefärbt. Die vom Braunstein abfiltrirte, alkalisch reagirende Lösung verdampft

<sup>1)</sup> Treadwell, diese Berichte 14, 1463.

<sup>2)</sup> Wolff, diese Berichte 20, 429.

<sup>3)</sup> Wlengel, diese Berichte 15, 1051.

man auf ungefähr 40 ccm und versetzt nunmehr mit concentrirter Salpetersäure, bis eine Vermehrung des sich zu Boden senkenden schweren, weissen Niederschlages nicht mehr eintritt. Letzterer, der wahrscheinlich ein saures Kaliumsalz der Tetracarbonsäure vorstellt, wird in heissem Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung vermischt. Die sich abscheidenden gelblichen Flocken (1.8 g) sind in Wasser fast unlöslich; sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich von 210° unter Schwärzung; auf Platinblech erhitzt, verpuffen sie lebhaft.

Analyse: Ber. für  $C_4N_2(COOAg)_4$ .

Procente: C 14.0, H —, N 4.1, Ag 63.2,

Gef. » » 16.1, » 0.7, » 4.5, » 59.7, 49.8.

Die Analyse ergibt, dass jedenfalls das Silbersalz der Pyrazindicarbonsäure  $C_4N_2H_2(COOAg)_2$  nicht entstanden war, da die sich für dieselbe berechnenden

Procente C 18.9, H 0.5, N 7.3, Ag 56.5

mit dem gefundenen Gewicht garnicht in Einklang zu bringen sind, dass vielmehr die erwartete Verbindung  $C_4N_2(COOAg)_4$ , freilich in verunreinigter Form, vorliegt. Was die Art der Beimischung anbetrifft, so ist anzunehmen, dass ein Theil des Pyrazins vollständig verbrannt wurde, ein anderer nur eine unvollkommene Oxydation erlitt und so eine kohlenstoffreichere Säure, wahrscheinlich Dimethylpyrazindicarbonsäure, lieferte, während der Rest in obige Verbindung überging. Diese Annahme stützt sich sowohl auf die erhaltenen schlechten Ausbeuten, als besonders auf einen Versuch von Stöhr<sup>1)</sup>, der bei der Oxydation des Aethyldimethylpyrazins leicht die Dimethylpyrazincarbonensäure, aber nur unter grossen Verlusten die Tricarbonsäure gewann. Letztere Beobachtung führte zu der Vermuthung, dass man durch gelindere Oxydation des Dimethyldiäthylpyrazins mit grösserer Leichtigkeit zur Dimethylpyrazindicarbonsäure gelangen könnte, die sich dann mit der von Wleugel aus dem Isonitrosoacetessigester dargestellten Säure identisch erweisen müsste.

In der That führte die

#### Oxydation des Dimethyldiäthylpyrazins zur Dimethylpyrazindicarbonsäure.

4.5 g Pyrazin (1 Mol.) wurden mit einer Lösung von 34.6 g Kaliumpermanganat (8 Mol.) in 1750 ccm Wasser im Wasserbade erhitzt. Nachdem schon nach 8 Stunden vollständige Entfärbung eingetreten war, wurde das Filtrat vom Braunstein auf ein kleines Volumen eingengt und mit Salpetersäure angesäuert. Hierbei entstand im Gegensatz zu der bei dem vorigen Versuche gemachten Beobachtung keine Abscheidung. Silbernitrat fällt aus der heissen Lösung ein amorphes,

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 47, 482, 490.

gelbliches, in Wasser unlösliches Salz. Dasselbe verkohlt, im Kapillarrohr erhitzt, ohne zu schmelzen, desgleichen auf dem Platinblech, ohne zu verpuffen.

Um aus der Substanz die freie Säure darzustellen, kann man zwei Wege einschlagen. Entweder wird das in Wasser fein aufgeschlemmte Salz heiss mit Schwefelwasserstoff entsilbert, oder die berechnete Menge Salzsäure hinzugesetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber resp. Chlorsilber darf man nicht auf dem Wasserbade eindampfen, da sonst unter Dunkelfärbung Harzbildung eintritt. Vielmehr wird die Lösung im Vacuum bei 40—50° concentrirt. Aus der schwach rothen Flüssigkeit scheiden sich allmählich ebenso gefärbte Krystalle ab, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in kleinen, praxentvoll ausgebildeten, rhombischen Prismen erhalten werden. Bisweilen fällt jedoch die Säure auch in langen Nadeln aus, die allmählich in die erstere Modification überzugehen scheinen, eine Beobachtung, die auch Wleugel an seiner Dimethylpyrazindicarbonsäure gemacht hat.

Analyse der lufttrockenen Verbindung. Ber. für  $C_4N_2(CH_3)_2(COOH)_2 + 2H_2O$ .

Procente: C 41.4, H 5.2, N 12.1,  $H_2O$  15.5.

Gef. » » 41.3, » 5.3, » 11.9, » 15.9.

Die Wleugel'sche Säure krystallisirt gleichfalls mit zwei Molekülen Krystallwasser.

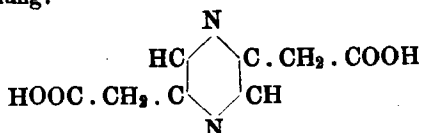
Eine Analyse des aus der Säure dargestellten Silbersalzes ergab:  
Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 52.7.

Gef. » » 52.4.

Im Kapillarrohr erhitzt, verliert die Säure bei 100° ihren Glanz, färbt sich röthlicher und schmilzt bei 175° unter Aufschäumen, während die Wleugel'sche den Schmelzpunkt 201° hat. Anscheinend war der erhaltenen Verbindung eine fremde Substanz beigemischt, die zwar in so geringer Menge vorhanden war, dass sie das Analysenergebnis nicht wesentlich veränderte, die aber den Schmelzpunkt erniedrigte und auch die der Wleugel'schen Säure nicht zukommende Rothfärbung verursachte.

Da es aber vor Allem darauf ankam, einen sicheren Identitätsnachweis der beiden Säuren zu liefern, so musste auch die Differenz der Schmelzpunkte beseitigt werden, weil sonst möglicherweise eine isomere Verbindung:



vorlag, welche den ganzen Constitutionsbeweis in Frage gestellt hätte.

Da die Substanz durch Umkrystallisiren sich nicht von der Verunreinigung befreien liess und immer röthlich gefärbt blieb, musste ein umständlicherer Weg zu ihrer Reindarstellung eingeschlagen werden.

10 g des direct nach der Oxydation gewonnenen, fein gepulverten Silbersalzes wurden mit 15 g Jodäthyl und 10 ccm trockenem Aether zwei Stunden im geschlossenen Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Durch doppelte Umsetzung bildete sich Jodsilber und der Aethylester der Säure. Zur Gewinnung des letzteren wurde der Rohrinhalt alsdann mit Aether extrahirt. Das nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Oel erstarrte bei starker Abkühlung bald zu einem Krystallkuchen, der auf Thon gestrichen und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die langen weissen, verfilzten Nadeln zeigten vollkommen den gleichen Schmelzpunkt, wie der Dimethylpyrazindicarbonsäurediäthylester von Wleugel:  $C_4C_2(CH_3)_2(COO C_2H_5)_2$ , und zwar schmolzen beide, wie ein directer Vergleich ergab bei  $86-87^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2O_4$ .

Procente: N 11.1.

Gef. » » 11.4.

Der Ester wurde wie folgt durch Verseifung in die Säure zurückverwandelt.

1 g Substanz wurde mit einer Auflösung von 0.8 g Kaliumhydroxyd in 2 ccm Wasser am Steigrohr bis zum Verschwinden des Oeles gekocht. Aus der erkalteten Lösung fällte Salzsäure ein weisses Krystallpulver, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Man erhielt ganz weisse, glänzende, rhombische Krystalle, die, ohne sich vorher zu verfärben, bei  $197-200^{\circ}$  unter Aufschäumen schmolzen. Eine Probe der nach den Wleugel'schen Angaben hergestellten Dimethylpyrazindicarbonsäure zeigte fast den gleichen Schmelzpunkt  $199-200^{\circ}$ .

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten, wasserfreien Substanz bestätigte wieder die Formel  $C_8H_8N_2O_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 49.0, H 4.1.

Gef. » » 48.6, » 4.4.

Im Anschluss an diese Versuche wurde nunmehr auch Methyläthylketon der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure unterzogen. Dabei erhält man die Isonitrosoverbindung als braune Krystallmasse, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform in feinen, weissen Nadeln vom Schmp.  $74^{\circ}$  auftrat; sie hat demnach denselben Schmelzpunkt wie das aus Methylacetessigester hergestellte Isonitrosomethyläthylketon<sup>1)</sup>, welches bei  $73-75^{\circ}$  schmilzt, dürfte also mit letzterer identisch, d. h.  $CH_3.C(NO).CO.CH_3$  (nicht  $CH_3.CH_2.CO.CH:NOH$ ) zu formuliren sein.

<sup>1)</sup> V. Meyer u. Züblin, diese Berichte 11, 322.

Das Ergebniss dieser Untersuchung lässt sich dahin verallgemeinern, dass bei Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure resp. Natriumäthylat auf Ketone von der Formel  $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  ( $R = \text{Alkyl}$ ) der Säurerest nicht in die Methyl- sondern vielmehr in die Methylengruppe tritt.

Zu demselben Resultat sind übrigens inzwischen M. Fileti und G. Ponzio<sup>1)</sup> gelangt, welche u. A. gezeigt haben, dass die aus Methylonylketon,  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3$  herstellbare Isonitrosoverbindung die Constitution  $CH_3 \cdot COC(NO)C_8H_{17}$ , nicht  $CH(NO)COC_8H_{19}$  besitzt.

Auch Claisen selber hat neuerdings<sup>2)</sup> Zweifel an der Richtigkeit seiner früheren Annahme geäußert.

### 312. Georg Kalischer: Eine Darstellungsweise des Diamidoacetons.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Diamidoaceton,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , ist in Form seiner Salze zuerst von Rügheimer<sup>3)</sup> erhalten worden, der es durch Spaltung verschiedener Condensationsproducte des Hippursäureesters gewann. Gabriel und Posner<sup>4)</sup> haben versucht zu demselben Körper zu gelangen, indem sie das durch Oxydation von Oxytrimethylenphtalimid<sup>5)</sup> leicht darstellbare Diphtalimidaceton,



der Spaltung unterwarfen. Die Versuche führten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultate.

Sehr leicht gelingt es dagegen, wie Prof. Gabriel bereits angekündigt hat<sup>3)</sup>, Diamidoaceton durch Reduction des Diisonitrosoacetons,  $CH(NO) \cdot CO \cdot CH(NO)$ , in salzsaure Zinnchlorür-Lösung darzustellen. Dabei erhält man zuerst das in Salzsäure schwer lösliche Zinndoppelsalz von der Formel  $C_3H_8N_2O, 2HCl, SnCl_2$ , das sich nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff durch Umkrystallisiren aus Wasser in reines salzsaures Diamidoaceton überführen lässt. Diisonitroso-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 370, 51, 498.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 278, 272; diese Berichte 27, 1354.

<sup>3)</sup> Rügheimer, diese Berichte 21, 3325; 22, 114, 1954; Rügheimer und Mischel, diese Berichte 25, 1562.

<sup>4)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1042.

<sup>5)</sup> Goedeckemeyer, diese Berichte 21, 2689; Gabriel, diese Berichte 22, 224.