

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  $C_3H_8N_2O \cdot 2HCl \cdot SnCl_2$ , 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.

acetone<sup>1)</sup> wurde nach von Pechmann's Vorschrift aus Acetondicarbonsäure<sup>2)</sup> mit Natriumnitrit in saurer Lösung hergestellt und als Rohproduct weiter verarbeitet. Eine grössere Quantität von Acetondicarbonsäure verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Direction der Höchster Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning.

#### Reduction des Diisonitrosoacetons.

Zu einer Lösung von 135 g Zinnchlorür in 180 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) werden allmählich in kleinen Portionen 11.6 g möglichst fein pulverisirtes Diisonitrosoacetone gegeben. Bei heftigem Schütteln tritt jedesmal vollständige Lösung ein unter starker Wärmeentwicklung, der man durch gute Kühlung begegnen muss. Schon im Verlauf der Operation beginnen sich aus der gelben Lösung feine, weisse Nadeln auszuschcheiden. Nach ungefähr 2 Tagen, während deren man die Flüssigkeit im Eisschrank aufbewahrt, ist die Krystallabscheidung beendet; man saugt sie ab und wäscht mit kalter concentrirter Salzsäure aus.

Aus salzsäurehaltigem Wasser gewinnt man die Verbindung in derben Krystallen, die in Wasser leicht löslich sind, bei  $203^{\circ}$  nach vorhergehender Schwärzung aufschäumen und auf Platinblech verbrannt einen weissen Rückstand von Zinnoxid hinterlassen.

Analyse: Ber. für  $C_3H_8N_2O, 2HCl, SnCl_2$ .

Procente: C 10.3, H 2.9, N 8.0.

Gef. » » 10.0, » 3.1, » 8.0.

Es liegt somit das Zinndoppelsalz vor. Aus 11.6 g Isonitrosoverbindung wurden ca. 22 g des Doppelsalzes, d. h. 66 pCt. der Theorie, erhalten.

Um aus dem Doppelsalz das salzsaure Diamidoacetone zu gewinnen, wird die heisse Lösung von 20 g Salz in 250 ccm Wasser, die man mit ca. 15 ccm concentrirter Salzsäure versetzt hat, mit Schwefelwasserstoff völlig entzinnt, filtrirt und das Filtrat im Vacuum bei  $40-50^{\circ}$  zur Trockne eingedunstet. Es hinterbleibt eine hell gelbbraune Krystallkruste (15 g), die aber immer noch etwas zinnhaltig ist.

Sie völlig zinnfrei zu erhalten, gelang mir nur dadurch, dass ich sie aus Wasser umkrystallisirte; ein Verfahren das bei der grossen Löslichkeit des Chlorhydrates freilich mit grossen Verlusten verknüpft ist. Aus der heissen, wässrigen, dick syrupösen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten glänzende, rein weisse Krystalle ab, deren Menge durch starke Abkühlung beträchtlich zunimmt. Man saugt sie auf einen mit Kältemischung umgebenen Trichter rasch ab und

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 19, 2465.

<sup>2)</sup> v. Pechmann, Ann. d. Chem. 261, 155.

wäscht mit eiskaltem Wasser aus. Aus der Mutterlauge können durch erneutes Eindampfen im Vacuum und Umkrystallisiren weitere Mengen Chlorhydrat gewonnen werden.

Bei langsamem Abkühlen etwas verdünnterer Lösungen erhält man leicht 3—4 cm lange, dicke Krystalle von prismatischer Form.

Analyse der lufttrockenen Verbindung: Ber. für  $C_2H_5N_2O, 2HCl + H_2O$ .

Procente: C 20.1, H 6.7, Cl 39.7.

Gef. » » 20.0, » 6.9, » 39.4.

Im salzsauren Salz des Diamidoacetons fand ich also 1 Molekül Krystallwasser; während Rügheimer ein Salz mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser beschreibt.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Pikrat dargestellt, das aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in prachtvollen, glänzenden, langen, gelben Nadeln ausfällt, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und, im Kapillarrohr erhitzt, von ca.  $180^\circ$  ab allmählich verkohlen, ohne zu schmelzen. Auf Platinblech gelinde erhitzt, zerspringen die Krystalle und verlieren ihren Glanz, ein Zeichen, dass sie Krystallwasser enthalten; doch war eine Bestimmung desselben unmöglich, da der Körper bei  $100^\circ$  unverändert bleibt, bei höherer Temperatur aber unter Dunkelfärbung sich zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_3H_5N_2O + 2C_6H_5(NO_2)_3OH + H_2O$ .

Procente: C 31.9, H 2.8, N 19.9.

Gef. » » 31.9, 31.9, » 3.2, 3.5, » 19.8.

#### Diamidoaceton und Fehling'sche Lösung.

Salzsaures Diamidoaceton reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, beim Erhitzen wird die rothgelbe Fällung tief braunschwarz. Da dieser Niederschlag schwerlich Kupferoxydul sein kann, wurde er behufs näherer Untersuchung abfiltrirt, mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Wird das lockere, fast schwarze Pulver in einem trockenen Reagenzglase erhitzt, so spaltet sich Wasser ab, das sich an den Wandungen des Gefässes condensirt. Gleichzeitig tritt eine Entwicklung von Ammoniak ein, das sich durch Geruch und Bläuen von Lakmus unzweifelhaft nachweisen lässt. Schüttelt man das so erhitze Pulver aus, so verglimmt es zu Kupferoxyd.

Eine eingehendere quantitative Untersuchung dieses merkwürdigen Körpers ist nicht erfolgt, nur eine Kupferbestimmung wurde ausgeführt, welche ca. 55 pCt. Cu ergab, während Kupferoxydul 88.8 pCt. enthält.

#### Diamidoaceton und salpetrige Säure.

Dioxyaceton,  $CH_2OH.CO.CH_2OH$ , ist durch gemässigte Oxydation des Glycerins von E. Fischer und Tafel<sup>1)</sup> aber stets in Be-

<sup>1)</sup> E. Fischer und Tafel, diese Berichte 20, 1089; 21, 2634; 22, 106.

gleitung des nebenher entstandenen Glycerinaldehydes,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$ , erhalten, in freiem Zustande jedoch nicht isolirt worden. Es erschien nicht unmöglich, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidoaceton das Dioxyaceton in reiner Form zu gewinnen. Ich verfuhr in folgender Weise.

2.53 g salzsaures Diamidoaceton werden in wässriger Lösung mit 4.62 g in Wasser sehr fein aufgeschlemmtem Silbernitrit versetzt. Von dem sich sofort ausscheidenden Chlorsilber filtrirt man ab; alsbald beginnt eine lebhafte Stickstoffentwicklung, und man thut gut, die sich stark erwärmende Flüssigkeit zu kühlen. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaction beendet.

Die gelbliche, neutrale, weder Salzsäure, noch Silber enthaltende Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung. Dunstet man die Flüssigkeit über Schwefelsäure ein, so hinterbleibt eine braune, sehr hygroskopische Masse, welche Fehling'sche Lösung noch immer reducirt.

Von einer Isolirung des Dioxyacetons musste deshalb abgesehen werden.

Um wenigstens ein Derivat desselben zu erhalten, wurde das Osazon dargestellt; es krystallisirt aus Benzol in glänzenden gelben Blättchen, die bei  $131^\circ$  zu einer braunen, bei ca.  $170^\circ$  sich zersetzenden Flüssigkeit schmelzen.

Die Verbindung ist offenbar identisch mit dem von E. Fischer aus Dioxyaceton dargestellten Osazon, welches nach diesem Forscher bei  $131^\circ$  schmilzt und bei  $165^\circ$  sich zersetzt. Diese Annahme ward bestätigt durch die

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ .

Procente: N 20.9.

Gef. » » 20.7.

### 313. C. J. Lintner und G. Düll: Ueber den Abbau der Stärke durch die Wirkung der Oxalsäure.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In unserer Abhandlung über den Abbau der Stärke unter dem Einflusse der Diastasewirkung<sup>1)</sup> haben wir mitgetheilt, dass wir bereits mit einer Untersuchung über den Abbau der Stärke unter dem Einflusse von Säure beschäftigt sind. Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, welche die Trennung der Spaltungsproducte darbot, die wir denn auch nicht völlig zu überwinden vermochten, sowie eine Reihe anderer Umstände bewirkten, dass wir heute erst in der Lage sind, die Ergebnisse der Untersuchung mitzutheilen. Abgeschlossen wurde

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2533.