Verschiedenartigkeit der Raumerfüllung zurückgeführt werden; man hat  $o-(C_6 H_4 C O_2 . N O_2)_2 Ca + 2 H_2 O$  und  $p-(C_6 H_4 C O_2 . N O_2)_2 Ca + 8 H_2 O$ .

Ueber den Einfluss der Hydroxylgruppe, wie über den Wassergehalt der Calciumsalze ungesättigter aliphatischer Säuren werde ich an anderem Orte etwas ausführlicher berichten, denn das Gesagte wird hier genügend gezeigt haben, dass die Wasser bindende Kraft der Salze abhängig ist von Zahl und Lagerung der elektropositiven und negativen Atome oder Atomgruppen innerhalb des Salzmoleküls und von der Art der Raumerfüllung des Säuremoleküls; dass also auch die Menge des Krystallwassers Einblicke in die Constiution der Salze ermöglichen muss.

Worms, im August 1895.

## 419. H. Künne: Zur Kenntniss der Amidoketone der Fettreihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]
(Eingegangen am 30. Juli.)

Vor Kurzem haben Gabriel und Pinkus<sup>1</sup>) gezeigt, dass man aus Isonitrosoaceton CH<sub>3</sub>. CO. CH: NOH, das Amidoaceton, CH<sub>3</sub>. CO. CH<sub>2</sub>. NH<sub>2</sub>, durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten kann.

Von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, habe ich das Isonitrosoäthylmethylketon, CH<sub>3</sub>. CO. C(: NOH). CH<sub>3</sub>, und das Isonitrosobutylmethylketon, CH<sub>3</sub>. CO. C(: NOH). C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> einer ähnlichen Behandlung unterzogen und theile die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

I.

A midoäthylmethylketonchlorhydrat, CH<sub>3</sub>. CO. CH. (CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>, HCl.

In eine Lösung von 50 g Zinnchlorür in 70 ccm rauchender Salzsäure (d = 1.19) wurden allmählich unter Umschütteln 9 g Isonitrosoäthylmethylketon, CH<sub>3</sub>. CO. C(CH<sub>3</sub>): NOH, welches man nach der Vorschrift von V. Meyer und J. Züblin<sup>2</sup>) bereitet hat, eingetragen und die dabei eintretende Erwärmung durch Kühlung gemässigt. Vor dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff erwärmte man die klare Lösung zur Ueberführung des Zinntetrachlorids in Zinndichlorid mit etwa 25 g Zinn 15 Minuten lang auf dem Wasserbade und verdünnte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 323.

sie dann mit 1 L heissen Wassers. Die entzinnte Flüssigkeit wurde in einem Rundkolben bis auf etwa 200 ccm eingekocht und alsdann im Vacuum bei 40-45° C. und 20 mm Druck vollständig eingedampft. Es hinterblieb ein brauner, dicker Syrup (4.2 g), welcher auch nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht erstarrte.

Zur Isolirung des festen Salzes wird der Syrup in etwa 21/2 Th. absoluten Alkohols gelöst, auf ungefähr 300 C. erwärmt und die Lösung vom hinterbliebenen Salmiak schnell abgesogen. abgekühlten Filtrat fügt man so lange wasserfreien Aether in kleinen Mengen hinzu, als die jedesmal eintretende milchige Trübung beim Schütteln noch verschwindet. Die Krystallisation wird durch Reiben mit dem Glasstabe angeregt, dann das Gefäss verschlossen und zweckmässig in den Eisschrank gestellt. 24 Stunden hat sich das Salz in feinen weissen Nadeln abgeschieden, welche mittels Saugpumpe schnell abfiltrirt und mit einer kalten Mischung von wasserfreiem Aether und absolutem Alkohol ausgewaschen werden. Die Krystalle werden im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, schmelzen bei 1110 C., färben sich aber schon bei 80° gelb und gegen 90° bräunlich. Salz ist sehr zerfliesslich, in absolutem Alkohol leicht löslich und in Aether unlöslich. Die neue Verbindung besitzt gleich den bekannten Amidoketonen stark reducirende Eigenschaften. Sie scheidet schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, Kupferoxydul aus Fehlingscher Lösung ab.

Dass in dem Salze das erwartete Amidoätbylmethylketonchlorhydrat,  $CH_3COCH(CH_3)NH_2$ . HCl vorliegt, zeigen folgende

Analysen: Ber. für C4H10NOCl.

Procente: C 38.86, H 8.09, N 11.33, Cl 28.75. Gef. » » 38.67, » 8.39, » 11.47, » 29.01.

Chloroplatinat: (CH<sub>3</sub>. CO. CH. CH<sub>2</sub>. NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> H<sub>2</sub> Pt Cl<sub>6</sub>. In 5 mm absolutem Alkohol werden 0.7 g krystallisirtes Chlorbydrat gelöst, mit 10 ccm einer 10 procentigen alkoholischen Platinchloridlösung versetzt, die Flüssigkeit gut durchgeschüttelt und von der etwaigen ausgeschiedenen kleinen Menge Platinsalmiak abfiltrirt. Es schiessen rothbraune, rhombische Tafeln an, die sich aus siedendem 96 procentigem Alkohol umkrystallisiren lassen. Das Platinsalz ist wasserfrei und schmilzt unter Aufblähen bei 191—192° C.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Procente: Pt 33.34.
Gef. » » 33.20.

Amidoäthylmethylketon und Phenylhydrazin.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die wässrige Lösung des salzsauren Amidoacetons entstand das Methylphenylglyoxalosazon,

 $CH_3$ . C.  $(N_2H$ .  $C_6H_5)$ . CH  $(N_2H$ .  $C_6H_5)$ . Ich prüfte daher, ob das Amidoäthylmethylketon,  $CH_3$ . CO. CH.  $CH_3$   $(NH_2)$  unter den gleichen Bedingungen Dimethylphenylglyoxalosazon,  $CH_3$ .  $C(N_2H$ .  $C_6H_5)$ . C.  $(N_2H$ .  $C_6H_5)$ .  $CH_3$ , liefern würde, das mit dem von v. Pechmann 1) dargestellten Diacetylosazon identisch sein musste.

Für diesen Versuch wurde eine Mischung von 2 g Amidoäthylmethylketonchlorhydrat, 40 ccm Wasser, 2 g Natriumacetat, 8 g Phenylhydrazin und 8 ccm Eisessig 8 Stunden im Wasserbade auf 500 erwärmt. Im Verlauf dieser Zeit schied sich ein dunkelgelber, pulvrigkrystallinischer Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Das Product schmolz bei 2400 C. und erwies sich mit dem von v. Pechmann dargestellten Diacetylosazon, das bei 2420 C. schmilzt, identisch, wie die Analysen zeigen.

Analyse: Ber. für C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> N<sub>4</sub>.

Amidoäthylmethylketon und Rhodanwasserstoff.

3 g salzsaures Amidoäthylmethylketon und 3 g Rhodankalium werden in 25 ccm Wasser gelöst. Wird die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sie sich röthlich, dann gelblich und erfüllt sich mit schwach gelben Nadeln, die in kaltem Wasser vollständig unlöslich sind. Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, sowie in Natronlauge und Sodalösung; in Aether und Ammoniak ist er unlöslich. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten, welche sich gegen 270° schwärzten. Eine wässrige salzsaure Lösung des Körpers giebt: 1. mit Platinchloridlösung eine tief dunkelrothe Färbung; 2. mit Goldchloridlösung eine tief blutrothe Färbung. Sehr charakteristisch ist der bittere Geschmack des Körpers. Die Analysen stimmten auf die Formel C<sub>5</sub> H<sub>8</sub> N<sub>2</sub> S.

Analyse: Ber. für C5H8N2S.

Im Hinblick auf die von Gabriel und Pinkus<sup>2</sup>) beim Amidoaceton gemachten Beobachtungen dürfte man den erhaltenen Körper als ein Dimethylimidazolylmercaptan

$$\text{CH}_3$$
 ,  $\dot{\text{C}}$  ,  $\dot{\text{NH}}$   $\text{CH}_3$  ,  $\ddot{\text{C}}$  ,  $\dot{\text{N}}$  ,  $\dot{\text{C}}$  ,  $\dot{\text{SH}}$  =  $C_5\,H_8\,N_2\,S$ 

betrachten.

Diese Auffassung wird durch das Verhalten der Verbindung bei der Oxydation bestätigt. Denn wie nach Wohl und Marckwald<sup>3</sup>)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3162.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Diese Berichte 26, 2203.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 568.

Phenylimidazolylmercaptan durch Oxydation in Phenylimidazol, und nach Gabriel und Pinkus die entsprechende Methylverbindung in Methylimidazol übergeht, liess sich die von mir bereitete Schwefelverbindung, C<sub>5</sub> H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> S, zu einer schwefelfreien Base, C<sub>5</sub> H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, offenbar Dimethylimidazol oxydiren. Die Oxydation führte ich in folgender Weise aus.

2 g Substanz wurden mit 50 ccm Aethylnitritlösung übergossen. Der Körper ballte sich zusammen unter lebhafter Entwicklung von braunen Gasen. Alsdann wurde im Wasserbade am Rückflusskühler auf 50—60° erwärmt. Im Verlaufe von einer Stunde war der Körper gelöst; die Lösung wurde nun eingedampft und ein gelber Syrup erhalten, der zunächst in Wasser gelöst und dann mit Bariumcarbonat gekocht wurde, um die Schwefelsäure zu entfernen und die Salpetersäure zu binden.

Das Filtrat hinterliess, auf dem Wasserbade eingedampft, einen braunen Syrup, welchen ich mit absolutem Alkohol auskochte. Das nach dem Verjagen des alkoholischen Filtrats verbliebene, schwach bräunliche Oel wurde in wenig Wasser gelöst und mit festem Kaliumcarbonat versetzt. Es schied sich ein dunkelbraunes Oel von lauchartigem Geruch ab; man schüttelte es mit Benzol aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine schwach bräunliche, beim Erkalten krystallisirende Masse. Die Base ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln und verwandelt sich durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether in schwach gelbliche, quadratische Tafeln, welche bei 117° schmelzen.

Die Analysen stimmten auf Dimethylimidazol, ... CH3. C. NO. CH3. C. NH

Analyse: Ber. für C5 H8 N2.

Procente: C 62.50, H 8.33, N 29.16. Gef. » » 62.38, » 8.43, » 29.07.

Das Golddoppelsalz, C<sub>5</sub> H<sub>8</sub> N<sub>2</sub>. H Au Cl<sub>4</sub>, ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich, woraus es in gelben Prismen m Schmelzpunkt 174° anschiesst.

Analyse: Ber. für C<sub>5</sub> H<sub>9</sub> N<sub>2</sub> Au Cl<sub>4</sub>.

Procente: Au 45.20. Gef. » \* 45.05.

Das Nitrat, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. HNO<sub>3</sub>, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus absolutem Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei 164° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für C<sub>5</sub> H<sub>9</sub> N<sub>3</sub> O<sub>3</sub>.

Procente: C 37.73, H 5.66, N 26.41.
Gef. » 37.61, » 5.79, » 26.28.

## Amidoäthylmethylketon und Cyansäure.

Erwärmt man eine wässrige Lösung äquimolekularer Mengen von salzsaurem Amidoäthylmethylketon und Kaliumcyanat auf dem Wasserbade, so scheiden sich unter Aufschäumen langsam weisse Krystallblättchen ab, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind. Beim Erhitzen färben sie sich bei 210° braun, bei 280° tritt eine schwache Sublimation ein. Die Analysen ergaben die Formel Ca Ha N2 O.

Analyse: Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O.

Procente: C 53.57, H 7.14, N 25.00.

» 53.43, » 7.05, » 24.72.

Gef. »
Die Verbindung ist also

Dimethylimidazolon, CH3.C.N CH3.C.NH

Aehnliche Körper sind bereits früher auf analogem Wege von W. Marckwald und Al. Ellinger<sup>1</sup>) aus Amidoacetal, von Gabriel und Posner<sup>2</sup>) aus Amidopropylmethylketon und von H. Rupe<sup>3</sup>) aus Amidoacetophenon hergestellt worden.

Ueberführung des Amidoäthylmethylketons in Tetramethylpyrazin.

Durch Reduction des Isonitrosomethyläthylketons mit Zinn und Salzsäure und darauf folgende Behandlung mit Alkalien haben schon Gutknecht4), Treadwell5) und L. Wolff6) das Tetramethylpyrazin, C<sub>8</sub> H<sub>12</sub> N<sub>2</sub>, dargestellt; das von mir weiter oben beschriebene Amidoäthylmethylketon haben sie als Zwischenproduct nicht beobachtet. Ich habe nun versucht, das genannte Amidoketon unter Benutzung der von Gabriel und Pinkus7) gegebenen Vorschrift zum Tetramethylpyrazin zu oxydiren. 6 g Isonitrosomethyläthylketon wurden in der oben angegebenen Weise mit Zinnchlorur und Salzsäure reducirt, die Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung allmählich mit 200 ccm 33 procentiger Kalilauge, dann mit einer Lösung von 15 g Sublimat versetzt, wobei sich Quecksilber abschied. Nun destillirte man ca. 150 ccm Flüssigkeit ab, neutralisirte die Destillate, welche geringe Mengen Ammoniak enthielten, mit Salzsäure und gab zur Isolirung des Tetramethylpyrazins Sublimatlösung binzu. ein weisses, krystallinisches Quecksilbersalz (14 g) aus, das bei 1710 C. unter Aufblähen schmolz. Eine Quecksilberbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2 . 3 Hg Cl_2$ .

Procente: Hg 63.22.
Gef. » 63.98.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2356.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 582.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 14, 1469.7) Diese Berichte 26, 2206.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Diese Berichte 27, 1098.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 12, 2290.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 20, 428.

Durch Destillation mit Kalilauge wird aus dem Quecksilbersalz das Tetramethylpyrazin abgeschieden.

II.

A midobutylmethylketonchlorhydrat, CH<sub>3</sub>. CO. CH (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). NH<sub>2</sub>. HCl.

Die Darstellung dieses Salzes aus dem nach Treadwell 1) bereiteten Isonitrosobutylmethylketon,  $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_3H_7) : NOH$ , gestaltet sich genau so, wie es weiter oben für das niedere Homologe angegeben worden ist. Man wendet auf 40 g Zinnchlorür und 50 ccm rauchende Salzsäure (d = 1.19) 10 g Isonitrosobutylmethylketon an. Beim Verdunsten der entzinnten Lösung im Vacuum erhält man zunächst einen gelben Syrup, der schliesslich im Kolben zu einer festen Krystallmasse (4.5 g) erstarrt.

Die weitere Reinigung wird ebenso wie bei der Propylverbindung vorgenommen und ergiebt das Salz in feinen, weissen Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 169—170° zeigen; sie sind etwas zerfliesslich, in absolutem Alkohol löslich und in Aether unlöslich.

Der neue Körper hat schwächer reducirende Eigenschaften, als die bisher bekannten Amidoketone. Er scheidet im Gegensatz zu ihnen nur beim Erwärmen Kupferoxydul aus Fehling'scher Lösung ab.

Die Analyse ergab die folgenden, auf Amidobutylmethylketonchlorhydrat stimmenden Zahlen:

Analyse: Ber. für C6H14NOCl.

Procente: C 47.52, H 9.24, N 9.24, Cl 23.43.
f. » 47.48, » 9.45, » 9.54, » 23.73.

Zur Darstellung des Chloroplatinats, (CH<sub>3</sub>. CO. CH [C<sub>8</sub> H<sub>7</sub>] NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> H<sub>2</sub> Pt Cl<sub>6</sub>, löst man 1 g Chlorhydrat in etwa 5 ccm absolutem Alkohol und setzt 10 ccm einer 10 procentigen, alkoholischen Platinchloridlösung hinzu. Es scheiden sich orangegelbe quadratische Tafeln ab. Das Salz ist wasserfrei und schmilzt unter Aufblähen bei 163° C.

Analyse: Ber. für C12 H28 O2 N2 Pt Cl6.

Procente: Pt 30.42. Gef. » » 30.46.

Amidobutylmethylketon - Natriumpikrat,  $C_6H_{13}NO$ .  $C_6H_3N_3O_7+Na$ .  $C_6H_2N_3O_7+H_2O$ , scheidet sich allmählich in gelben Nadeln aus, wenn man 1.5 g salzsaures Salz in wenig Wasser löst und die berechnete Menge  $^{1}/_{10}$  Normal-Natriumpikratlösung hinzufügt. Das Doppelsalz lässt sich aus einer geringen Menge warmen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2159.

Wassers umkrystallisiren, schmilzt zwischen 118-119° C. und wird bei 100° C. allmählich wasserfrei.

Analyse Ber. für  $C_{18}H_{18}O_{15}Na + H_{2}O$ . Procente:  $H_{2}O$  2.93, Na 3.75, C 35.23, H 3.26, N 15.98. Gef. » 2 87, » 3.53, » 35.08, » 3.36, » 16.10.

Amidobutylmethylketonchlorhydrat und Rhodankalium

geben, wenn man ihre wässrige Lösung auf dem Wasserbade einengt, feine gelbe Krystalle, welche sich in absolutem Alkohol, fixen Alkalien und concentrirter Salzsäure lösen und durch Umkrystallisiren aus einem siedenden Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser in weissen Nadeln vom Schmp. 254 und 255° C. erhalten werden.

Eine salzsaure Lösung des Products bildet mit Goldchlorid und Platinchlorid tiefrothe Färbungen. Die Analysen ergeben die Formel C7H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S.

Analyse: Ber. für C<sub>7</sub> H<sub>12</sub> N<sub>2</sub> S.

Procente: S 20.51, N 17.94.

Gef. » » 20.39, » 18.23.

Die Verbindung ist also Propylmethylimidazolylmercaptan.

Die Oxydation des Schwefelkörpers wurde mittels Aethylnitritlösung in derselben Weise wie diejenige des Dimethylimidazolylmercaptans (s. o.) vorgenommen; dabei ergab sich nach dem Verjagen des Alkohols und nach der Behandlung mit Baryumcarbonat ein Filtrat, welches auf dem Wasserbade eine braune dickflüssige Masse hinterliess; diese wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht: nach dem Verdampfen desselben hinterblieb ein gelber, leicht löslicher, fischartig riechender, stark alkalischer Syrup, aus dem sich jedoch die freie Base nach dem beim Dimethylimidazol befolgten Verfahren nicht rein gewinnen liess. Sie wurde jedoch durch folgende Salze charakterisirt:

Goldsalz, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. HAuCl<sub>4</sub>. Eine wässrige, salzsaure Lösung des Syrups liefert mit Goldchloridlösung ein krystallinische Füllung, wie aus warmem Wasser in goldgelben Prismen anschiesst; sie sintert bei 137° und schmilzt zwischen 138—139°.

Analyse: Ber. für C7 H13 N2 Au Cl4.

Das Pikrat,  $C_7H_{12}N_2$ .  $C_6H_3N_3O_7$ , schiesst aus warmem Wasser in Krystallen vom Schmp. 151° an.

Analyse: Ber. für C13 H15 N5 O7.

Procente: C 44.19, H 4.25, N 19.83. Gef. \* \* 44.04, \* 4.27, \* 19.96. Salzsaures Amidobutylmethylketon und Benzolsulfochlorid geben, wenn man sie unter Umschütteln und Kühlung mit 16 procentiger Kalilauge versetzt, eine klare Lösung, aus welcher Salzsäure ein weisses Krystallpulver ausscheidet, das bei 97.8° schmilzt. Die Analysen stimmten auf das erwartete Benzolsulfamidobutylmethylketon,  $C_6H_5$ . SO<sub>2</sub>. NH. CH.  $(C_3H_7)$ . CO. CH<sub>3</sub>.

Analyse: Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS.

Procente: S 12.59, N 5.49. Gef. • 12.34, » 5.60.

Salzsaures Amidobutylmethylketon und Kaliumcyanat setzen sich, in wässriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, um zu Propylmethylimidazolon,

$$\begin{array}{c} C_3 \, H_7 \cdot C \cdot NH \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \end{array} > CO.$$

Der neue Körper scheidet sich unter Aufschäumen in weissen Krystallblättchen aus, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind und aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden können. Beim Erhitzen färben sie sich bei 235° braun und schmelzen bei 263° C. unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für C7 H12 N2 O.

Procente: C 60.00, H 8.57, N 20.00. Gef. » 59.85, » 8.80, » 18.77.

## Zur Ueberführung des Amidobutylmethylketons in Dimethyldipropylpyrazin

wurden 8 g des Chlorhydrates in 100 ccm Wasser mit Kalilauge unter Kühlung stark übersättigt, dann einer Lösung mit 15 g Sublimat versetzt und schliesslich etwa 120 ccm abdestillirt. Auf dem Destillat schwamm das genannte Pyrazin als Oel; es wurde mit Kali völlig abgeschieden und ausgeäthert. Nach Verjagen des Aethers hinterblieb die Base als hellgelbes Oel (1.4 g = ca. 30 pCt. der Theorie) und destillirte zwischen 220 — 230°. [Treadwell¹] giebt 235 — 240° an.] Da eine weitere Reinigung der Base, welche bei der Analyse C 74.2, H 10.9, N 14.9 (berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>: C 75.0, H 10.4, N 14.6) ergab, wegen der geringen Menge nicht thunlich erschien, wurden zwei Salze derselben analysirt und zwar das Chloroaurat und das Pikrat.

Das Goldsalz,  $C_{12}H_{20}N_2$ . HAu $Cl_4$ , fällt beim Mischen des mit Salzsäure angesäuerten Dimethyldipropylpyrazins mit 10 procentiger Goldchloridlösung in viereckigen Säulen aus, welche bei  $110^{\circ}$  C. zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Das Salz lässt sich aus warmem Wasser umkrystallisiren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2160.

Analyse: Ber. für C<sub>12</sub> H<sub>21</sub> N<sub>2</sub> Au Cl<sub>4</sub>.

Procente: Au 37.03, C 27.06, H 3.94.

Fef. » » 36.73, » 27.05, » 4.09.

Das Pikrat,  $C_{12}H_{20}N_2$ .  $C_6H_2(NO_2)_3OH$ , schied sich beim Versetzen des Dimethyldipropylpyrazins mit wässriger Pikrinsäurelösung in feinen, gelben Nadeln ab, die aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Das Salz sintert bei  $92-93^{\circ}$  und ist bei  $95^{\circ}$  völlig geschmolzen.

Analyse: Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>.

Procente: N 16.62.

Gef. » » 16.48.

Mit Sublimat bildet das Dimethyldipropylpyrazin kein Doppelsalz.

Nach den beim Amidoäthylmethylketonchlorhydrat angegebenen Vorschriften wurde versucht, aus Amidobutylmethylketonchlorhydrat und Phenylhydrazin ein Osazon darzustellen. Es schied sich dabei eine braune, harzige Masse ab, die jedoch kein zur Charakterisirung geeignetes Product lieferte.

Ein Versuch, das Amidobutylmethylketonchlorhydrat mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung zu condensiren, blieb gleichfalls erfolglos.

## 420. A. Klages und E. Knoevenagel: Ueber Dihydros-Chlorxylol.

(Eingegangen am 14. August.)

Wie wir gezeigt haben 1), gelang es uns durch Anlagerung von Brom an das Dihydro-s-Chlorxylol und Abspaltung des additionellen Broms in Gestalt von Bromwasserstoff zum s-Chlorxylol zu gelangen. Da der Weg der Dehydrirung über das Bromadditionsproduct ein ziemlich langwieriger ist, so haben wir versucht die Ueberführung der Dihydroverbindung in s-Chlorxylol durch directe Oxydation zu erreichen.

Wir haben zunächst die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Dihydro-s-Chlorxylol studirt. In der Kälte wirkt mässig verdünnte Salpetersäure kaum oxydirend, es bildet sich unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Salzsäure theils das Dimethyl- $\Delta_2$ -Keto-R-hexen, theils wird das Dihydrochlorid unverändert zurückgewonnen. Anders verläuft die Reaction bei Anwendung von 30 pCt. Salpetersäure und Kochen unter Rückfluss. Es erfolgt sehr bald eine stürmische Reaction. Kocht man das Reactions-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3019.