

Verschiedenartigkeit der Raumerfüllung zurückgeführt werden; man hat *o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + 2H<sub>2</sub>O und *p*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + 8H<sub>2</sub>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 Salz-moleküls 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.]

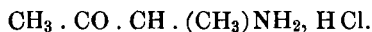
(Eingegangen am 30. Juli.)

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.

Amidoäthylmethylketonchlorhydrat,



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 Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrte.

Zur Isolirung des festen Salzes wird der Syrup in etwa  $2\frac{1}{2}$  Th. absoluten Alkohols gelöst, auf ungefähr 30° C. erwärmt und die Lösung vom hinterbliebenen Salmiak schnell abgesogen. Zu dem 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. Nach 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 111° C., färben sich aber schon bei 80° gelb und gegen 90° bräunlich. Das 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 Fehling'scher Lösung ab.

Dass in dem Salze das erwartete Amidoäthylmethylketonchlorhydrat,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  vorliegt, zeigen folgende

Analysen: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NOCl}$ .

Procente: C 38.86, H 8.09, N 11.33, Cl 28.75.

Gef. » » 38.67, » 8.39, » 11.47, » 29.01.

Chloroplatinat:  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 \text{H}_2 \text{Pt Cl}_6$ . In 5 mm absolutem Alkohol werden 0.7 g krystallisirtes Chlorhydrat gelöst, mit 10 ccm einer 10procentigen 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 96procentigem Alkohol umkrystallisiren lassen. Das Platinsalz ist wasserfrei und schmilzt unter Aufblähen bei 191—192° C.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{PtCl}_6$ .

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,

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot (\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} (\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ . Ich prüfte daher, ob das Amidoäthylmethylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 (\text{NH}_2)$  unter den gleichen Bedingungen Dimethylphenylglyoxalosazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} (\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot (\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ , liefern würde, das mit dem von v. Pechmann<sup>1)</sup> 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 50° erwärmt. Im Verlauf dieser Zeit schied sich ein dunkelgelber, pulvrigkrystallinischer Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Das Product schmolz bei 240° C. und erwies sich mit dem von v. Pechmann dargestellten Diacetylosazon, das bei 242° C. schmilzt, identisch, wie die Analysen zeigen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$ .

Procente: C 72.18, H 6.76, N 21.05.

Gef. » » 72.00, » 6.86, » 21.18.

*Amidoäthylmethylketon und Rhodanwasserstoff.*

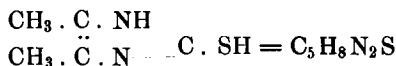
3 g salzsaures Amidoäthylmethylketon und 3 g Rhodankalium werden in 25 ccm Wasser gelöst. Wird die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sie sich röthlich, dann gelblich und erfüllt sich mit schwach gelben Nadeln, die in kaltem Wasser vollständig unlöslich sind. Der neue Körper löst sich leicht 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  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: C 46.87, H 6.25, N 21.87, S 25.00.

Gef. » » 46.73, » 6.39, » 22.12, » 24.93.

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



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

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





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

## II.

## Amidobutylmethylketonchlorhydrat,



Die Darstellung dieses Salzes aus dem nach Treadwell <sup>1)</sup> bereiteten Isonitrosobutylmethylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) : \text{NOH}$ , 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 entzünnten 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 ergibt das Salz in feinen, weissen Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure den Schmelzpunkt  $169-170^\circ$  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  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NOCl}$ .

Procente: C 47.52, H 9.24, N 9.24, Cl 23.43.

Gef. » » 47.48, » 9.45, » 9.54, » 23.73.

Zur Darstellung des Chloroplatinats,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} [\text{C}_3\text{H}_7] \text{NH}_2)_2 \text{H}_2 \text{PtCl}_6$ , 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  $163^\circ \text{C}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 30.42.

Gef. » » 30.46.

Amidobutylmethylketon - Natriumpikrat,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 + \text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich allmählich in gelben Nadeln aus, wenn man 1.5 g salzsaures Salz in wenig Wasser löst und die berechnete Menge  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumpikratlösung hinzufügt. Das Doppelsalz lässt sich aus einer geringen Menge warmen

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



*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,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH \cdot (C_3H_7) \cdot CO \cdot CH_3$ .

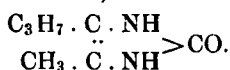
Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{17}O_3NS$ .

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 Propylmethylimidazon,



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

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}N_2O$ .

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°. [Treadwell<sup>1)</sup> 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  $C_{12}H_{20}N_2$ : 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 Chloraurat und das Pikrat.

Das Goldsalz,  $C_{12}H_{20}N_2 \cdot HAuCl_4$ , fällt beim Mischen des mit Salzsäure angesäuerten Dimethyldipropylpyrazins mit 10 procentiger Goldchloridlösung in viereckigen Säulen aus, welche bei 110° C. zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Das Salz lässt sich aus warmem Wasser umkrystallisiren.

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



Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{21}N_2AuCl_4$ .

Procente: Au 37.03, C 27.06, H 3.94.

Gef. » » 36.73, » 27.05, » 4.09.

Das Pikrat,  $C_{12}H_{20}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , 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  $C_{18}H_{23}O_7N_5$ .

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 Dihydro-*s*-Chlorxylole.

(Eingegangen am 14. August.)

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

Wir haben zunächst die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Dihydro-*s*-Chlorxylole 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-*E*-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.