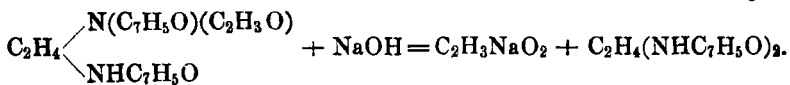
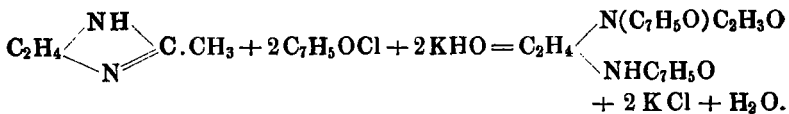


592. A. Ladenburg: Ueber Lysidin.

(Eingegangen am 25. November.)

1. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Lysidin und den Nachweis des Lysidins in verdünnten Lösungen.

Das von mir im vergangenen Jahre beschriebene Lysidin¹⁾ geht bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in verdünnter alkalischer Lösung zunächst in Acetdibenzoyläthylendiamin und dann in Dibenzoyläthylendiamin über nach den Gleichungen:



Zur Darstellung des Acetdibenzoyläthylendiamins schüttelt man Lysidin in verdünnter wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid unter Zusatz von Kaliumcarbonat bis der Geruch des Chlorids ganz verschwunden ist. Es scheidet sich ein Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Nach der Filtration wird der Körper aus Alkohol, worin er sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. Er bildet kleine Krystalle, die bei 113 — 114° schmelzen und lieferte bei der Analyse Zahlen, die wenigstens nahe auf die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ eines Acetdibenzoyläthylendiamins stimmen.

Analyse: Ber. Procente: C 69.67, H 5.80, N 9.03.

Gef. » » 69.01, » 6.13, » 8.88.

Schüttelt man diese Verbindung einige Zeit mit Natronlauge, so geht sie in eine andere in Alkohol schwer lösliche Verbindung über, die sich durch ihren Schmelzpunkt (244°) und ihre sonstigen Eigenschaften, namentlich die Schwerlöslichkeit in Alkohol, als Dibenzoyläthylendiamin erwies²⁾.

Wenn man Lysidin direct mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, so erhält man meist den letzteren Körper oder ein Gemenge desselben mit dem zuerst beschriebenen. Zum Nachweis des Lysidins ist es im Allgemeinen angezeigt, längere Zeit mit einem grösseren Ueberschuss von Natronlauge zu schütteln, um direct Dibenzoyläthylendiamin zu erhalten. Es gelingt so, noch in Lösungen, die 0.1 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2952.

²⁾ Nach diesen Resultaten müssen die Angaben meiner Schüler Klingenstein und Baumann (diese Berichte 28, 1173 u. 1176), welche glaubten, dass die von ihnen dargestellten Glyoxalidine durch Behandlung mit Benzoylchlorid in Benzoylverbindungen übergehen, berichtigt werden.

der Base enthalten, durch die Abscheidung der schwer löslichen Benzoylverbindung das Lysidin zu erkennen. Natürlich ist der Beweis nur dann erbracht, wenn man überzeugt sein darf, dass kein Aethylen-diamin in der Lösung vorhanden ist.

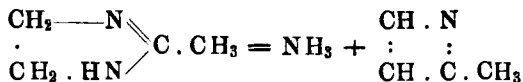
Ist dies nicht der Fall, so kann man wenigstens versuchen, durch Anwendung von Benzoylchlorid und kohlen-saurem Kali die leicht lösliche und niedrig schmelzende Acetbenzoylverbindung zu isoliren.

Zum Nachweis von Lysidin im Harn dampft man diesen auf ein kleines Volumen ein, versetzt mit starker Natronlauge und schüttelt mehrfach mit Chloroform aus. Nach dem Trocknen des Chloroform-auszugs durch Kaliumcarbonat, destillirt man das Lösungsmittel ab, wo eventuell vorhandenes Lysidin meist krystallisirt zurückbleibt und durch das Dibenzoyläthylendiamin leicht charakterisirt werden kann. Bei Anwendung von 0.5 g Lysidin auf 100 ccm Harn blieb ein 0.3 g betragender krystallinischer Rückstand, so dass der Nachweis wohl noch in 0.1 procentiger Lösung gelingen wird.

2. Zersetzung von salzsaurem Lysidin durch Wärme.

Die Veranlassung zu diesen Versuchen war die Beobachtung, dass Lysidin beim Stehen in schlecht verschlossenen Gläsern oder nach mehrmaligem Oeffnen der Gläser, einen deutlichen und bisweilen sehr heftigen Geruch nach Ammoniak annimmt. Es ist allerdings keine sehr weitgehende Zersetzung, die dabei eintritt, denn wenn man Lysidin 8—10 Tage an der Luft stehen lässt, so dass es vollständig zerfließt, so nimmt man gar keinen Ammoniakgeruch wahr, und es gelingt sehr leicht, aus dem Rückstand krystallisirtes Lysidin wieder zu gewinnen.

Immerhin hat es mich interessirt zu erfahren, ob man aus dem Lysidin grössere Mengen von Ammoniak abspalten könne und was daneben entstehe. Man durfte an eine Zersetzung etwa in folgendem Sinne denken:



und es wäre nicht unwichtig gewesen, diesen Vierring kennen zu lernen. Ich habe daher eine Reihe von Versuchen gemacht, um eine solche Zerlegung zu realisiren, leider aber bisher ohne den gewünschten Erfolg.

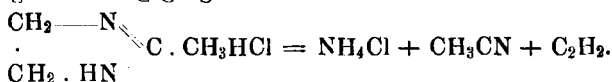
Beim Ueberhitzen mit Wasser oder Erwärmen mit Alkalien bildet sich kein Ammoniak, sondern es wird Acetäthylendiamin oder Aethylen-diamin erzeugt. Alkali in der Kälte ist ganz ohne Wirkung, wie auch die Bildung des Lysidins beweist. Dagegen liefert die trockne Destillation von salzsaurem Lysidin grosse Mengen vom Chlorammonium und freies Ammoniak, daneben aber destillirt eine organische

stickstoffhaltige Flüssigkeit, von der ich zunächst glaubte, dass sie dem obigen Körper C_4H_5N entsprechen könnte und von der ich daher grössere Mengen darstellte.

Die Flüssigkeit, die von einer ganzen Anzahl Destillationen gesammelt wurde, wurde über Calciumchlorid getrocknet und dann destillirt. Der Siedepunkt war $81-83^\circ$. Die Analyse ergab die folgenden auf Acetonitril stimmenden Zahlen:

Analyse:	Ber. Procente:	C	58.42,	H	7.70,	N	33.74.	
	Gef.	»	»	58.53,	»	7.31,	»	34.14.

Da auch der Siedepunkt und die Dichtebestimmung (Molekulargewicht: Gef. 41.57, ber. 41) die für Acetonitril bekannten Werthe ergaben, so ist kein Zweifel, dass hier wirklich dieser Körper vorlag. Man sollte daher annehmen, dass die Zersetzung nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen sei:



Dann aber musste Acetylen oder ein Polymeres desselben entstanden sein, die aber bisher in keiner Weise zu constatiren waren. Freilich bleibt im Destillationsrückstand neben Chlorammonium ein in Alkohol leicht lösliches schwarzes Oel, doch habe ich daraus noch nichts Charakterisirtes isoliren können.

593. Adolf Schuffan: Ueber α - μ -Dimethyloxazol.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. November.)

In seiner Arbeit: »Ueber Oxazole und Derivate«¹⁾ giebt M. Lewy an, es sei ihm trotz grösster Mühe nicht gelungen, ein α - μ -Dimethyloxazol darzustellen. Der Forscher war behufs Darstellung dieses Körpers in der Weise vorgegangen, dass er 1 Th. Chloraceton mit 2 Th. Acetamid am Rückflusskühler erhitze. Hierbei trat bald Ausscheidung von Chlorammon unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Nach Entfernung des Salmiaks wurde dieselbe fractionirt, indessen ohne jeden Erfolg. Die erste Fraction bis 130° enthielt noch unverändertes Chloraceton; die höher siedenden Destillate — theils farblose, theils röthliche Oele — ergaben bei der Analyse stets einen bedeutend geringeren Kohlenstoffgehalt als der gesuchte Körper beansprucht. Auch ist es Lewy nicht gelungen, verwendbare Salze zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2192.