

langten zur Auflösung etwa die 24-fache Menge kochendes Wasser und nach 4-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur waren wieder 0.75 g ausgefallen.

Für die Analyse war das Präparat bei 100° getrocknet.

0.1814 g Subst.: 0.2454 g CO₂, 0.1101 g H₂O.

C₆H₁₃O₆N. Ber. C 36,92, H 6.66.

Gef. » 36.89, » 6.80.

Die Säure verhält sich beim Erhitzen genau so wie die activen Componenten, unterscheidet sich aber von diesen durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser. Mit einer Lösung, welche durch 6-stündiges Schütteln der fein gepulverten Substanz mit Wasser bei 20° hergestellt war, fanden wir das Verhältniss 1:574. Aus dieser starken Verringerung der Löslichkeit darf man schliessen, dass es sich um einen wahren Racemkörper handelt. Selbstverständlich haben wir auch das optische Verhalten geprüft. Ein Lösung in 2½-procentiger Salzsäure, welche 4.5 pCt. der Aminosäure enthielt, erwies sich als völlig inactiv.

624. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntniss des Amidoacetons.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. October 1902.)

Vor einer Reihe von Jahren haben S. Gabriel und G. Pinkus¹⁾ salzsaures Amidoaceton durch Reduction von Isonitrosoaceton in salzsaurer Lösung, sowie durch hydrolytische Spaltung von Acetonylphtalimid, CH₃.CO.CH₂.N:C₈H₄O₂, dargestellt und durch das Chloroplatinat, sowie durch das Pikrat C₃H₇NO.C₆H₃N₃O₇ + NaC₆H₂N₃O₇ + H₂O charakterisirt. Das Chlorhydrat selber liess sich damals, angesichts seiner leichten Zerfliesslichkeit, nicht rein gewinnen.

Bei der Bereitung grösserer Mengen ist es uns jetzt gelungen, das Salz in einer für die Analyse geeigneten Form zu erhalten. Wir haben es benutzt, um einige Versuche zur Isolirung des freien Aminoacetons anzustellen, wobei wir vorläufig eine andere Base erhielten, die weiter unten beschrieben werden soll.

Für die Darstellung des salzsauren Amidoacetons in grösserem Maassstabe ist es unbequem, mit dem leicht zugänglichen Isonitrosoaceton zu arbeiten, weil man nach der Reduction die erhaltenen zinnhaltigen Lösungen vor der Ausfällung des Metalls mit Schwefelwasserstoff stark verdünnen muss, also grosse Volumina

¹⁾ Diese Berichte 26, 2197 [1893].

einzuengen hat, abgesehen davon, dass die Ausfällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff sehr zeitraubend ist. Der Weg über das Acetonylphthalimid führt schneller zum Ziele. Zur Gewinnung des Letzteren haben wir das Verfahren von C. Goedeckemeyer¹⁾ etwas abgeändert, um die von ihm beobachtete starke Braunfärbung des Reactionsproductes hintanzuhalten.

Zu dem Ende wurden 100 g Phtalimidkalium, 100 ccm Chloraceton²⁾ und 100 ccm trocknes Xylol (als Verdünnungsmittel) im Oelbade auf 120—130° am Rückflusskühler unter zeitweiligem Schütteln erwärmt, wobei im Verlauf einer Stunde ein anfangs gelblicher, später schwach bräunlicher Syrup entstand. Darnach blies man aus demselben Kolben das Xylol und überschüssige Chloraceton mit Dampf ab und goss das hinterbliebene bräunliche Oel in eine Schale, worauf es sofort krystallinisch erstarrte. Aus 6 L kochendem Wasser mit etwas Thierkohle umkrystallisirt, lieferte es 73 g = 67 pCt. der theoretischen Ausbeute an Acetonylphthalimid.

Die Spaltung desselben mit Salzsäure geschah genau nach der früher gegebenen Vorschrift³⁾. Das nach Entfernung der Phtalsäure und möglichst vollständiger Vertreibung der Salzsäure im Vacuum verbliebene, syrupöse, rohe Chlorhydrat wurde mit etwa dem doppelten Volumen absolutem Alkohol warm gelöst, vom Salmiak abfiltrirt, und nun warmer, absoluter Aether bis zur eben noch verschwindenden Trübung zugefügt. Beim Stehen über Nacht hatten sich derbe, flache, wasserklare Tafeln abgesetzt; sie wurden auf einem mit Filtrirscheibe versehenen Vorstoss abgesogen, der nach dem Aufschütten der Krystalle sofort mittels eines durchbohrten Pfropfens verschlossen und durch ihn mit Trockenröhren in Verbindung gebracht wurde, weil beim Durchsaugen ungetrockneter Luft die Masse schnell zerfliessen würde. Unter gleicher Vorsicht wurde sie mit Alkohol-Aether gewaschen und dann sofort in den Exsiccator gebracht.

Der zur Analyse bestimmte Antheil war im trocknen Lufistrom bei 55—60° getrocknet.

0.3267 g Sbst.: 0.4339 g AgCl.

C_3H_5ONCl . Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 32.99.

Somit liegt Amidoacetonchlorhydrat, $CH_3.CO.CH_2.NH_2.HCl$, vor.

Es stellt rhombische Tafeln dar, welche äusserst hygroskopisch sind; sie schmelzen bei 75° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim

¹⁾ Diese Berichte 21, 2684 [1888].

²⁾ Hr. Prof. Dr. P. Fritsch hatte die Liebenswürdigkeit, uns eine grössere Menge des reinen Präparats zur Verfügung zu stellen.

³⁾ Diese Berichte 26, 2198—2199 [1893].

Erkalten wieder erstarrt und bei höherer Temperatur gelb, dann braun wird.

Aus 100 g Acetonylphtalimid wurden als erster Anschluss 25 g, aus der Mutterlauge durch weitere Behandlung noch etwa 12.5 g Chlorhydrat, also im Ganzen etwa 75 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten.

Salzsaures Amidoaceton und Kali.

Man trägt 7 g krystallisirtes Chlorhydrat in etwa 40 ccm gekühlte 33-procentige Kalilauge ein; dabei hebt sich unter vorübergehender Gelbfärbung ein dickes Oel an die Oberfläche; nach dem Ablassen der Lauge wird es in verschlossenem Scheidetrichter mit festem Kali in Berührung gelassen, bis zur völligen Entwässerung, wozu etwa 2 Stunden gehören. Das Oel ist jetzt viel dünnflüssiger und hellgelb geworden und löst sich in trockenem Chloroform, während die wasserhaltige Base von Chloroform nicht oder nur wenig aufgenommen wird. Die Chloroformlösung wird von geringen Trübungen unter Fernhaltung von Feuchtigkeit abfiltrirt, das Filtrat im trocknen Wasserstoffstrom bei 100° von Chloroform befreit und das hinterbliebene Oel im luftverdünnten Raum destillirt; dabei geht die Hauptmenge unter etwa 50 mm Druck in der Nähe von 100° als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Das Destillat ist sehr veränderlich: es wird an der Luft sehr bald gelb, schliesslich braun und zähe und büsst auch im zugeschmolzenen Kügelchen nach einigen Tagen seine Dünnsflüssigkeit ein. Wie die folgende Analyse und die Dampfdichtebestimmung (im Xyloldampf) nach Hofmann zeigen, besteht es im Wesentlichen aus der Base $C_6H_{10}N_2$, deren Reindarstellung weiter unten beschrieben wird:

0.3259 g Sbst.: 0.7715 g CO_2 , 0.2670 g H_2O . — 0.2615 g Sbst.: 55.7 ccm N (17.5°, 761 mm).

$C_6H_{10}N_2$. Ber. C 65.45, H 9.09, N 25.45.

Gef. » 64.57, » 9.10, » 24.80.

0.0523 g Sbst.: 77.2 ccm, T = 139°, t = 23°, B = 760 mm, b_T = 477 mm b_t = 160 mm:

$C_6H_{10}N_2$. Mol.-Gew. Ber. 110. Gef. 102.

Dass die so erhaltene Base aber noch unrein ist, zeigt sich auch darin, dass sie beim starken Abkühlen nur theilweise erstarrt. Da eine Reinigung durch fractionirte Destillation bei den verhältnismässig geringen Mengen und vor allem bei der Veränderlichkeit des Materials nicht angängig erschien, wurde sie durch Ueberführung in ein Salz bewerkstelligt. Dabei ergab sich der weitere Vortheil, dass eine Vacuumdestillation, wie sie zuvor beschrieben, überhaupt vermieden und die lediglich mit festem Kali entwässerte Base zur Verwendung gelangen konnte.

Wir verfahren schliesslich wie folgt:

Die aus 7 g Amidoacetonchlorhydrat durch Kalilauge abgeschiedene und dann mit festem Kali entwässerte Base wurde in ca. 60 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g Oxalsäure in 40 ccm Alkohol allmählich warm versetzt; dabei scheidet sich meist ein gelbes Harz ab, welches aber beim gelinden Erwärmen grösstentheils wieder in Lösung geht; die abgossene gelbe Lösung wird nun auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sie sich auf helltund ein farbloses Oxalat als Krystallmehl (2.5 g) ausfällt.

Dasselbe Oxalat kann auch aus der destillirten Base gewonnen werden; es bildet radialfaserige Kugeln resp. Nadelchen, schmilzt bei 176—177° unter Zersetzung und nimmt schon bei 100° nach einiger Zeit schwach bräunliche Farbe an; zur Analyse wurde es daher bei nur 50° getrocknet:

0.1228 g Sbst.: 0.2162 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 16.8 ccm N (20°, 762 mm).

C₆H₁₀N₂·C₂H₂O₄. Ber. C 48.00, H 6.00, N 14.00.

Gef. » 48.02, » 6.31, » 14.08.

Das Oxalat löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol oder Essigester.

Aus dem Oxalat lassen sich leicht andere Salze bereiten: so gewinnt man, wenn 0.15 g Oxalat in 1 ccm Wasser mit einigen Tropfen kalter Salzsäure und 3 ccm 10-procentiger Platinlösung versetzt wird, beim Reiben orangeröthliche, meist sechsseitige oder auch rhombische Blättchen des Chloroplatinates (C₆H₁₀N₂)₂H₂PtCl₆.

0.1386 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0430 g Pt. — 0.1791 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1503 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₁₂H₂₂N₄PtCl₆. Ber. C 22.90, H 3.50, Pt 30.84.

Gef. » 22.89, » 3.72, » 31.02.

Das Salz schmilzt nicht, wenn man es auf einem Uhrglase erhitzt, färbt sich vielmehr unter Entwicklung des Geruches nach Dimethylpyrazin schwarz.

Das Goldsalz, C₆H₁₀N₂·HAuCl₄, scheidet sich in schwefelgelben, flachen, schief abgeschnittenen Prismen langsam ab, wenn man 0.2 g Oxalat in 2 ccm kaltem Wasser und 8 Tropfen Salzsäure mit 4 ccm 10-procentiger Goldlösung versetzt. Der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates zufolge:

0.2350 g Sbst.: 0.0988 g Au.

C₆H₁₁N₂AuCl₄. Ber. Au 43.77.

C₆H₁₁N₂AuCl₄ + H₂O. Ber. N 42.10. Gef. N 42.05.

enthält das Salz 1 Mol. Wasser; eine Wasserbestimmung liess sich aber nicht ausführen, da es bereits bei 50° unter Dunkelfärbung stetig an Gewicht verliert; auf dem Wasserbade schmilzt es zu einer gelben, von metallischem Gold durchsetzten Flüssigkeit.

Das Pikrat, $C_6H_{10}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$, wurde aus der frisch destillirten Base gewonnen, indem man sie in etwa 100 Theilen Alkohol mit alkoholischer Pikrinsäure versetzte; es senkte sich ein hellgelbes Krystallpulver zu Boden, welches aus gezahnten resp. gekrümmten Nadelchen oder Nadelsternen bestand, von ca. 160° an sinterte und zwischen $163-168^\circ$ — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — unter Aufschäumen zu einer tiefdunklen Flüssigkeit schmolz. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

0.1742 g Sbst.: 0.0497 g H_2O , 0.2458 g CO_2 .
 $C_{18}H_{16}N_8O_{14}$. Ber. C 38.03, H 2.82.
 Gef. » 38.49, » 3.17.

Zur Isolirung der freien Base $C_6H_{10}N_2$ wird das Oxalat in wenig Wasser mit 33-proc. Kalilauge übergossen und erwärmt; dabei scheidet sich ein Oel ab, welches bald erstarrt. Die krystallinische Kruste wird über Glaswolle abgesogen, auf Thon im Vacuum getrocknet und mit Chloroform aufgenommen, ev. filtrirt und das Filtrat verdunstet, wobei ein Oel hinterbleibt, das krystallinisch erstarrt und alsdann auf dem Wasserbade zunächst wieder schmilzt, um darauf von neuem zu erstarren. Zur Analyse wurde der Körper aus warmem Essigester umkrystallisirt, aus dem er in octaëderähnlichen, farblosen Krystallen anschoss:

0.1463 g Sbst.: 31.8 ccm N (18.5° , 758 mm).
 $C_6H_{10}N_2$. Ber. N 25.45. Gef. N 25.08.

0.0173 g Sbst. gaben im Anilindampf 65.6 ccm, bei $T = 182^\circ$, $t = 22.5^\circ$, $B = 756$ mm, $b_T = 545.5$ mm, $b_i = 150$ mm.

$C_6H_{10}N_2$. Mol.-Gew. Ber. 110. Gef. 111.

Die Base schmilzt, frisch dargestellt, bei $115-116^\circ$; nach dem Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure schmilzt sie niedriger, nämlich bei etwa 100° , doch bleiben, wenn man sehr langsam die Temperatur steigen lässt, einzelne Partikelchen noch bis gegen 110° ungeschmolzen. Verwandelt man die niedrig schmelzende Substanz wieder in das Oxalat und scheidet sie daraus wie oben ab, so zeigt sie, frisch aus Essigester umkrystallisirt, wieder den Schmelzpunkt $115-116^\circ$.

Die Base löst sich äusserst leicht in Wasser und ertheilt ihm stark alkalische Reaction.

Die wässrige Lösung der Base oder ihres Oxalates reducirt Fehling'sche Lösung selbst nicht beim Kochen. Wenn aber die Lösung der Base (resp. ihres Oxalates) auch nur kurze Zeit mit Salzsäure gekocht worden ist, hat sie die Fähigkeit erlangt, aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul abzuscheiden, wobei der Geruch nach Dimethylpyrazin auftritt.

Da die Vermuthung nahe lag, dass Letzteres aus intermediär regenerirtem Amidoaceton, welches ja bekanntlich zu Dimethylpyrazin

oxydirt wird, entstanden wäre, wurde versucht, das Amidoketon zu fassen. Zu dem Ende wurde die Base $C_6H_{10}N_2$ kurze Zeit mit starker Salzsäure gekocht, die Lösung im Vacuum bei 60° eingedampft, der restirende Syrup in wenig Alkohol gelöst und mit alkoholischem Chlorplatin versetzt, die dabei ausgefallenen harzigen Producte abfiltrirt und das Filtrat mit Aether gefällt; dabei fielen hellgelbe, leicht wasserlösliche Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus 96-procentigem Alkohol sich durch den Schmelzpunkt (185° statt $188-189^\circ$) und durch Analyse:

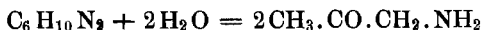
0.1536 g Sbst.: 0.0540 Pt.

$(CH_3.CO.CH_2.NH_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 34.96. Gef. Pt 35.16.

in der That sich als Amidoaceton-Chloroplatinat erwiesen.

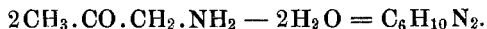
In analoger Weise konnte aus dem oben beschriebenen Pikrat der Base $C_6H_{10}N_2$ nach Behandlung mit Salzsäure und Entfernung der Pikrinsäure Amidoaceton als Platinsalz gewonnen werden.

Es ist somit festgestellt, dass die Base $C_6H_{10}N_2$ durch Kochen mit Salzsäure in Amidoaceton übergeht, dass also eine Reaction im Sinne der Gleichung

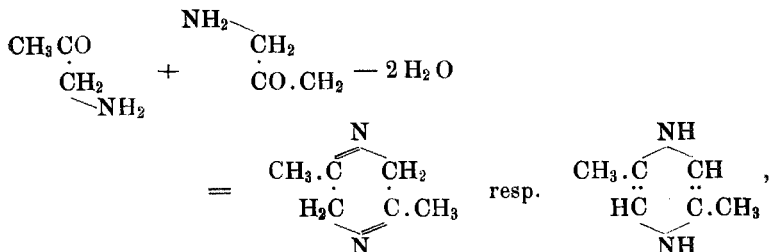


verläuft.

Der umgekehrte Vorgang hatte sich bei der Bereitung der Base $C_6H_{10}N_2$ durch Einwirkung des Kalis auf salzsaures Amidoaceton vollzogen:



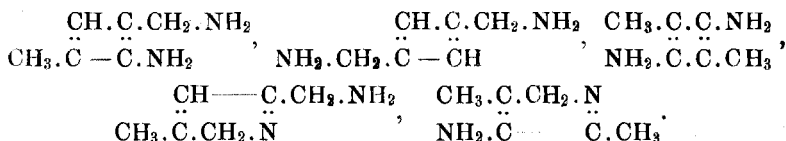
Hiernach lag es nahe anzunehmen, dass die Base $C_6H_{10}N_2$ ein Dihydrodimethylpyrazin,



darstellt.

Diese hexacyclischen Formeln schienen mit der Entstehung und Wiederaufspaltung der Base wohl vereinbar, sie liessen aber auch voraussetzen, dass sich die Base durch Oxydation unter Wasserstoffverlust in Dimethylpyrazin, durch Reduction unter Wasserstoffzufuhr in Hexahydrodimethylpyrazin (Dimethylpiperazin) würde verwandeln lassen. Bisher ist es uns jedoch nicht gelungen, diese Umsetzungen herbeizuführen, sodass die Constitution noch zweifelhaft bleibt.

Es sei bemerkt, dass auch andere tetra- und penta-cyclische Formeln für die Base in Betracht kommen, nämlich:



Wir werden daher die Untersuchung fortsetzen.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die Base $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ jedenfalls nicht als Zwischenproduct auftritt, wenn man Amidoaceton in alkalischer Lösung zu Dimethylpyrazin oxydirt, da sie, wie oben bemerkt, durch Fehling'sche Lösung nicht zu letzterem Diazin oxydirt wird.

625. O. Manasse: Ueber Oxycampher.

[II. Mittheil.; aus d. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 28. October 1902.)

In der ersten Mittheilung über Oxycampher sind die Eigenschaften und einige Derivate dieser einfachsten Hydroxylverbindung des Camphers besprochen worden ¹⁾. Seitdem hat die weitere Untersuchung eine Reihe neuer Resultate ergeben, deren Publicirung sich leider durch äussere Umstände verzögert hat.

Bei der Charakterisirung des Oxycamphers als Oxyketon (CO.CH.OH) dienten in der früheren Abhandlung das Oxim, Phenylhydrazon und Semicarbazon für den Nachweis der Carbonylgruppe. Die Derivate der Alkoholgruppe dagegen waren nur durch eine wohlcharakterisirte Verbindung, das Benzolsulfonat, vertreten; Acetyl- und Benzoyl-Derivat liessen sich nicht krystallinisch erhalten. — Ich habe mich daher mit der Aetherificirung des Oxycamphers näher beschäftigt und die Lücke durch Darstellung der einfachsten Alkylderivate ausfüllen können.

Die zweite Frage, die von Interesse schien, war das Verhalten des Oxycamphers gegen Reductionsmittel, mit dem Ziele, auf diesem Wege vielleicht die Stellung der Hydroxylgruppe zu bestimmen und durch stärkere Wasserstoffzufuhr den Oxycampher in das schon früher gesuchte Campherglykol zu verwandeln.

Bevor ich auf diese Versuche näher eingehe, möchte ich kurz einige Punkte aus der ersten Mittheilung berühren, die einer Rectificirung resp. Ergänzung bedürfen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 659 [1897].