

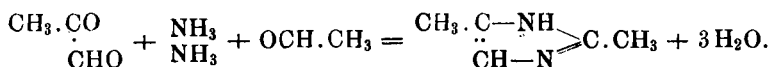
ester ungesättigte Amidoketonsäureester zu gewinnen, aber vergeblich. Ersterer lieferte immer sogleich das Pyrrol, ohne dass es uns möglich gewesen wäre, ein Zwischenproduct zu isoliren; letzterer scheint in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur überhaupt nicht mit Ammoniakgas zu reagieren.

621. A. Windaus: Zersetzung von Traubenzucker durch Zinkhydroxyd-Ammoniak bei Gegenwart von Acetaldehyd.

[Aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 8. November 1906.)

Vor 1 $\frac{1}{2}$ Jahren haben F. KNOOP und ich mitgeteilt¹⁾, dass Traubenzucker beim Behandeln mit Ammoniak unter Zusatz von Zinkhydroxyd oder Kalilauge in α -Methylimidazol übergeht. Die Ausbeute an letzterem Product betrug etwa 25 pCt. der Theorie²⁾. Zur Deutung dieser Reaction haben wir angenommen, dass Traubenzucker unter den angewandten Versuchsbedingungen in Glycerinaldehyd zerfalle, dieser sich in Methylglyoxal umlagere und sich dann nach der bekannten Glyoxalinsynthese mit Formaldehyd³⁾ und Ammoniak zu α -Methylimidazol condensire. In guter Uebereinstimmung mit dieser Erklärung steht die Thatsache, dass durch Zusatz von Formaldehyd zu einer Auflösung von Traubenzucker in Zinkhydroxyd-Ammoniak die Ausbeute an α -Methylimidazol wesentlich verbessert werden kann. Diese Beobachtung legte nun auch den Gedanken nahe, dass es gelingen müsste, durch Zusatz homologer Aldehyde zu den entsprechenden μ -substituirten α -Methylimidazolen zu gelangen. So wie Methylglyoxal mit Formaldehyd und Ammoniak in α -Methylimidazol übergeht, so sollte bei Gegenwart von Acetaldehyd das α, μ -Dimethylimidazol entstehen:



¹⁾ Diese Berichte 38, 1166 [1905].

²⁾ Berechnet unter der Annahme, dass 1 Mol. Glucose 1 Mol. Methylimidazol liefern kann.

³⁾ Ob der Formaldehyd ein primäres Spaltungsproduct des Traubenzuckers sei oder erst aus dem Methylglyoxal durch Ammoniak gebildet werde, haben wir unentschieden gelassen, aber auf ähnliche Spaltungen von Dicarboxylverbindungen (Glyoxal, Diacetyl) durch Ammoniak hingewiesen (diese Berichte 38, 1167 [1905]).

Ich habe diese Versuche ausgeführt und gefunden, dass thatsächlich bei Zusatz von Acetaldehyd zu einer Auflösung von Traubenzucker in Zinkhydroxyd Ammoniak neben α -Methylimidazol das α, μ -Dimethylimidazol entsteht. Die Constitution dieses noch unbekanntes Imidazols wurde auf synthetischem Wege festgestellt.

In diesen neuen Versuchen sehe ich eine wichtige Bestätigung dafür, dass die oben skizzirten Anschauungen über den Zerfall des Traubenzuckers zutreffend sind¹⁾.

Besonders sei hervorgehoben, dass das α, μ -Dimethylimidazol in nachweisbarer Menge aus dem Traubenzucker nur bei künstlichem Zusatz von Acetaldehyd gebildet wird, während ohne diesen Zusatz die Bildung der Dimethylbase ausbleibt und nur Monomethylimidazol entsteht. Es folgt hieraus, dass bei der Spaltung des Traubenzuckers durch Hydroxyl-Ionen bei Gegenwart von Ammoniak wohl Methylglyoxal und Formaldehyd, aber nicht Acetaldehyd auftreten.

Dieses Resultat ist besonders interessant mit Rücksicht auf eine soeben erschienene Arbeit von Schade²⁾, nach welcher Traubenzucker durch verdünnte Alkalien bei gleichzeitiger »Durchlüftung« quantitativ in Acetaldehyd und Ameisensäure zerlegt werden soll. Der scheinbare Widerspruch zwischen diesen Befunden dürfte sich wohl in der Weise aufklären, dass der »Zwischenkörper«, der nach Schade in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfällt, unter den von mir angewandten Bedingungen durch das Ammoniak vor der Spaltung abgefangen und in beständige Condensationsproducte übergeführt wird. Dieser Zwischenkörper kann also, wie ich glaube, nichts anderes als Methylglyoxal sein³⁾.

Gut ausgewaschenes Zinkhydroxyd aus 1 kg krystallisirtem Zinksulfat wurde in einer grossen Flasche mit 2 L 25-proc., wässrigem Ammoniak gelöst, mit 1 kg festem Traubenzucker versetzt und zu dem Gemisch 100 ccm einer concentrirten Acetaldehyd-Lösung⁴⁾ tropfenweise unter Kühlung zugegeben und die Lösung verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sie färbte sich gelb, dann all-

¹⁾ Vergl. besonders auch die Vorstellungen von H. Kiliari über die Saccharinbildung aus Traubenzucker, diese Berichte 17, 1302 [1884].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 57, 1.

³⁾ Die von Schade angenommenen »Zwischenkörper« sind hypothetischer Natur, während das intermediäre Auftreten von Methylglyoxal durch die Versuche von Pinkus (diese Berichte 31, 33 [1898]), von Nef (Ann. d. Chem. 335, 279), sowie von Windaus und Knoop bewiesen ist. Ob Methylglyoxal unter den von Schade angewandten Versuchsbedingungen in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfällt, ist nicht bekannt.

⁴⁾ Aldehyd concentratiss. von E. Merck.

mählich braun und begann nach einigen Tagen, ein feines, gelbbraunes Pulver abzusetzen, dessen Menge im Laufe der nächsten Wochen beständig zunahm. Nach Verlauf von 3 Monaten war die Reaction beendet. Das Zinksalz (Ausbeute 310 g) wurde abfiltrirt, in verdünnter Essigsäure in der Wärme gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung eingedampft, mit viel überschüssiger Pottasche versetzt und im Schacherl-Apparat mit Aether extrahirt. Der ätherische Extract wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und mit ätherischer Oxalsäurelösung vollständig ausgefällt. Während aber bei der Zersetzung des Traubenzuckers ohne Zusatz von Acetaldehyd das gewonnene Oxalat leicht krystallisirte und bei 206° schmolz, entstand hier ein öliges Product, das erst allmählich erstarrte und schwer zu reinigen war. Es schmolz zunächst bei 140–148° und erhöhte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser-Aceton seinen Schmelzpunkt auf 172–179°. Augenscheinlich handelte es sich um ein Gemisch. Nach einigen vergeblichen Reinigungsversuchen stellte es sich heraus, dass sich dieses Gemisch durch Methylalkohol in seine Bestandtheile zerlegen lasse. Es wurde darum das gesammte Oxalat in 25 Theilen heissem Methylalkohol aufgelöst; nach dem Erkalten fielen in reichlicher Menge Krystalle aus, die bei 203° schmolzen und durch nochmaliges Behandeln mit Methylalkohol vollkommen rein erhalten werden konnten. Zu dem Filtrat der ersten Krystallisation gab ich noch $\frac{1}{3}$ seines Volumens an Aether, worauf nochmals ein krystallisirter Niederschlag entstand, aus dem mittels Methylalkohol Krystalle gewonnen wurden, die mit den oben beschriebenen identisch waren. Die in Methylalkohol schwer löslichen Krystalle zeigten in reinem Zustand den Schmp. 206°, also denselben, wie das Oxalat des α -Methylimidazols. Ihre Menge betrug 94 g. Aus dem Oxalat wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren¹⁾ das α -Methylimidazol bereitet, das den richtigen Siedepunkt und den richtigen Schmelzpunkt zeigte und noch durch eine Reihe Derivate sicher identificirt wurde. Es gelingt also, das α -Methylimidazol vermöge seines in kaltem Methylalkohol wenig löslichen Oxalates in ziemlich glatter Weise aus dem Gemisch abzuscheiden.

Das in Methylalkohol lösliche Oxalat wurde zur Trockne eingedampft, in Kalilauge gelöst, mit viel Pottasche versetzt und die Base durch Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb sie in öliger Form zurück und konnte auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nicht in festem Zustande erhalten werden. Da sie auf Grund einer vorläufigen Analyse aus einem Gemisch von Dimethylimidazol mit wenig Monomethylimidazol

¹⁾ Diese Berichte 38, 1167 [1905].

zu bestehen schien, bemühte ich mich, sie durch fractionirte Destillation in ihre Bestandtheile zu zerlegen, was indessen misslang. Ich suchte nun nach einem Derivat des Dimethylimidazols, das schwerer löslich wäre als das entsprechende Monomethylimidazol-Derivat, und so eine vollständige Reinigung der Dimethylbase gestatten sollte. Nach vergeblichen Versuchen mit Nitrat, Chloroplatinat und Pikrolonat erreichte ich mit dem pikrinsauren Salz das gewünschte Ziel. Es wurde die gesammte Base aus dem löslichen Oxalat in Aether gelöst, mit ätherischer Pikrinsäure vollständig ausgefällt; das Pikrat abfiltrirt und wiederholt aus 22 Theilen heissen Wassers umkrystallisirt. Es gelang so leicht, ein reines Pikrat zu isoliren, das in tiefgelben Prismen krystallisirte, constant bei 142–143° schmolz und in kaltem Wasser wesentlich schwerer löslich war, als das Pikrat des α -Methylimidazols. Von diesem Pikrat erhielt ich 116 g.

0.1558 g Sbst.: 29.7 ccm N (16°, 737 mm).

$C_{11}H_{11}O_7N_5$. Ber. N 21.58. Gef. N 21.84.

Zur Bereitung der freien Base wurde das Pikrat in heissem Wasser gelöst, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, nach dem Erkalten die ausgeschiedene Pikrinsäure abfiltrirt und das Filtrat zur völligen Entfernung der Pikrinsäure mit Aether extrahirt¹⁾. Dann wurde die Lösung concentrirt, mit Pottasche stark alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung, die das gesuchte Dimethylimidazol enthielt, wurde eingedampft und der Rückstand destillirt. Fast die Gesammtmenge der Base ging bei 266° (733 mm) über. Sie wurde ins Vacuum gebracht und erstarrte hier alsbald zu einer Krystallmasse, die bei 92° schmolz. Die Krystalle sind etwas hygroskopisch; sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroin.

0.1246 g Sbst.: 0.2853 g CO₂, 0.0952 g H₂O. — 0.1932 g Sbst.: 49.6 ccm N (18°, 742 mm).

$C_5H_8N_2$. Ber. C 62.41, H 8.39, N 29.21.

Gef. » 62.45, » 8.55, » 29.40.

Zur Charakterisirung wurden einige Salze dargestellt:

Das Hydrochlorat entsteht beim Eindampfen der Base mit concentrirter Salzsäure. Es wurde in Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Aether in feinen Nadeln ausgefällt. Es ist hygroskopisch und schmilzt bei 205°.

0.2564 g Sbst.: 0.2754 g AgCl.

$C_5H_9N_2Cl$. Ber. Cl 26.74. Gef. Cl 26.56.

¹⁾ Es ist unbedingt nothwendig die Pikrinsäure zu entfernen, da dieselbe in alkalischer Lösung die Imidazole oxydirt.

Das auf dem üblichen Wege bereitete Chloroplatinat ist in heissem Wasser leicht löslich, es krystallisirt in derben, orange gefärbten Prismen und schmilzt bei 204° unter Zersetzung.

0.2258 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0732 g Pt.

$C_{10}H_{18}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 32.37. Gef. Pt 32.42.

Das Nitrat wurde aus der Base durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure dargestellt und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. Es krystallisirt in derben Prismen und schmilzt bei 133–134° unter Zersetzung.

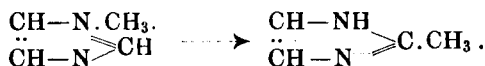
0.1494 g Sbst.: 34.05 ccm (16°, 742 mm).

$C_5H_9O_3N_3$. Ber. N 26.46. Gef. N 26.28.

Das charakteristische Salz der Base ist das Pikrat, das schon oben beschrieben wurde.

Phosphorwolframat und Pikrolonat der Base sind in Wasser nur sehr schwer löslich.

Obschon die hier beschriebene Base kaum etwas anderes als α, μ -Dimethylimidazol sein konnte, (das α, β -Dimethylimidazol ist bekannt), so habe ich doch, um jeden Zweifel an ihrer Constitution auszuschliessen, ihre Synthese durchgeführt. Hierfür verwertete ich eine Beobachtung von Wallach¹⁾, der gezeigt hat, dass am Stickstoff substituirte Imidazole beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in μ -substituirt Imidazole übergehen. So liefert *N*-Methylglyoxalin bei dieser Behandlung das μ -Methylglyoxalin, dessen Constitution durch die Synthese aus Glyoxal, Acetaldehyd und Ammoniak bewiesen ist²⁾. Diese Wanderung des *N*-Alkyls findet nach Wallach nur zum μ -Kohlenstoffatom statt:



Es musste also möglich sein, zum α, μ Dimethylimidazol zu gelangen, indem man das α Methylimidazol am Stickstoff methyilirte und das gebildete *N*-Methyl- α -methylimidazol beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zum α, μ -Dimethylimidazol umlagerte.

Das *N*-Methyl- α -methylimidazol ist bereits von Jowett und Potter³⁾ dargestellt worden. Ich beobachtete, dass die tertiäre Base im Gegensatz zu den secundären Imidazolen weder mit Zinkhydroxyd-Ammoniak noch mit Silberoxyd-Ammoniak reagirt. Durch dieses verschiedene Verhalten lassen sich, wie es scheint, allgemein secundäre und tertiäre Imidazole von einander trennen⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 16, 542 [1883].

²⁾ Radziszewski, diese Berichte 15, 2706 [1882].

³⁾ Journ. chem. Soc. 83, 464.

⁴⁾ Siehe hierzu Burian, diese Berichte 37, 696 [1904].

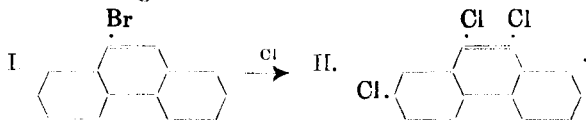
10 g eines *N*-Methyl- α -methylimidazols, das mit Silberoxyd-Ammoniak keinen Niederschlag gab, wurden langsam durch ein zu starker Rothgluth erhitztes Glasrohr geleitet. Das Destillat wurde in Ammoniak gelöst und mit Silberoxyd-Ammoniak gefällt. Das ausgeschiedene Silbersalz, das die entstandene secundäre Base enthielt, wurde abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure versetzt, die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung stark alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Oel (6 g), das alsbald erstarrte, bei 266° siedete, bei 92° schmolz und sich mit dem oben beschriebenen Dimethylimidazol als vollkommen identisch erwies. Zum Vergleich wurden noch Pikrat und Nitrat bereitet, die im Schmelzpunkt und in der Krystallform keinen Unterschied gegenüber den oben beschriebenen Salzen zeigten.

Damit ist bewiesen, dass die aus dem Traubenzucker bei Gegenwart von Acetaldehyd und Zinkhydroxyd-Ammoniak entstehende Base das α, μ -Dimethylimidazol ist.

622. Julius Schmidt und Richard Schall: Ueber das 2.9.10-Trichlor-phenanthren und das 2-Chlor-phenanthrenchinon. (Studien in der Phenanthrenreihe. XIX. Mittheilung¹.)

(Eingegangen am 10. November 1906.)

Durch directe Chlorirung von Phenanthren bei Gegenwart von Chlor-Ueberträgern erhält man neben vielen harzigen Producten, die sich zur weiteren Untersuchung nicht eignen, das bisher unbekannt gewesene 2.9.10-Trichlor-phenanthren (II) vom Schmp. 123—124°. Die gleiche Verbindung entsteht auch — und zwar in besserer Ausbeute — bei Einwirkung von Chlor auf 9 Brom-phenanthren (I) unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, wobei merkwürdiger Weise das Brom durch Chlor verdrängt wird:



Der Constitutionsbeweis für das 2.9.10-Trichlorphenanthren gestaltet sich folgendermaassen: Durch Oxydation mit Chromsäure in

¹) Die 18 früheren Mittheilungen finden sich diese Berichte **33**, 3251 [1900]; **34**, 1461, 3531 [1901]; **35**, 3117, 3129 [1902]; **36**, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; **37**, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904]; **38**, 3733, 3737 [1905].