

Äthylen und Kohlenoxyd. Diese Gase vereinigen sich im Elektrisator sehr schnell unter Bildung einer gelbroten, klaren, dicken Flüssigkeit als Hauptprodukt, und von einem braunen, festen Körper in geringerer Menge. Der flüssige Teil hat einen starken brenzlichen Geruch und ist in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich; der feste Teil hat einen schwachen brenzlichen Geruch und ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Diese beiden Verbindungen haben bei der Analyse folgende Werte gegeben:

| | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|-------|--------------|
| $2\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}$. | Ber. C | 71.43, | H | 9.53, | O | 19.04. |
| | Gef. » | 71.35, | » | 10.06, | » | — (flüssig). |
| | » | » | 71.12, | » | 9.32, | » — (fest). |

Sie haben also dieselbe Zusammensetzung. Für die flüssige Verbindung wurde nach der Siedepunktserhöhungsmethode ein Molekulargewicht von 192¹⁾ gefunden; die Formel $[2\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}]_2$ verlangt 168.

Die feste Verbindung ist jedenfalls ein höheres Polymeres.

Chem. Laboratorium der Universität zu Belgrad.

670. Adolf Sonn: Über Benzyl-amino-aceton.

[Aus dem Berliner Chemischen Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. November 1907.)

Im Anschluß an die Arbeiten S. Gabriels und seiner Schüler über Aminoketone habe ich das α -Benzyl- α -amino-aceton, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$, dargestellt und einige seiner Abkömmlinge untersucht.

Die genannte Base gewann ich durch

Reduktion des Benzyl-isonitrosoacetons,

das ich unter Anlehnung an die Darstellungsmethode von M. Ceresole²⁾ wie folgt bereitete.

100 g Benzylacetessigester wurden in ca. 3 Mol. (3000 ccm) 2 $\frac{1}{2}$ -prozentiger Kalilauge durch anhaltendes Schütteln gelöst und nach Zusatz von 50 g Kaliumnitrit einen Tag stehen gelassen. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich das Benzylisonitrosoaceton als bald erstarrende Emulsion aus. Rohausbeute 80—90 % der Theorie.

¹⁾ Hr. Dr. Stoiljkovitsch war so freundlich, die Molekulargewichte zu bestimmen.

²⁾ Diese Berichte 16, 836 [1883].

Zur *Reduktion* trägt man in eine Lösung von überschüssigem Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure ($d = 1.19$) Benzylisonitroso-aceton ein und bringt es bei gelinder Wärme durch Schütteln in Lösung. Von Anfang an wird Zinn hinzugefügt, um das entstehende Zinnchlorid zum Chlorür zu reduzieren. Die verdünnte, mit Schwefelwasserstoff entzinnete Lösung wird im Vakuum bei 45° eingedampft, der feste Rückstand mit wenig heißem, absolutem Alkohol aufgenommen, eventuell filtriert und dann solange mit warmem Äther versetzt, bis die entstehende Trübung noch eben verschwindet. Beim Stehen in Eis krystallisieren aus der Lösung schöne, weiße Blättchen von salzsaurem Amino-benzyl-aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$.

0.1984 g Sbst.: 0.1432 g Ag Cl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NOCl}$. Ber. Cl 17.76. Gef. Cl 17.83.

Es sintert von 124° an, schmilzt bei $126 - 127^\circ$, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, sowie ammoniakalische Silberlösung und alkalische Sublimatlösung.

Das Platinsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, fällt in spießförmigen, orange-farbenen Krystallen aus, die bei $185 - 186^\circ$ unter Zersetzung schmelzen.

0.1124 g Sbst.: 0.0298 g Pt.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 26.47. Gef. Pt 26.51.

Das Goldsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}) \cdot \text{HAuCl}_4$, scheidet sich als rotbraunes Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Nach vorherigem Sintern schmilzt es bei 136° .

0.1670 g Sbst.: 0.0660 g Au.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}) \cdot \text{HAuCl}_4$. Ber. Au 39.19. Gef. Au 39.52.

Das Pikrat, $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_7(\text{OH})$, krystallisiert in kleinen, gelben Oktaedern vom Schmp. 147° .

0.1530 g Sbst.: 17.7 ccm N (16.5° , 762 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4$. Ber. N 14.32. Gef. N 14.07.

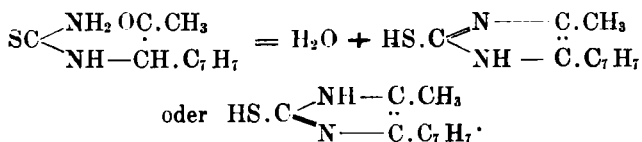
Benzyl-amino-aceton und Rhodanwasserstoff.

Erwärmt man eine wäßrige Lösung von salzsaurem Benzylamino-aceton und Sulfoeyankalium auf dem Wasserbade, so färbt sie sich gelb, und bald fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich beim Abkühlen vermehrt. Weitere Mengen werden durch Einengen gewonnen. Aus heißem Alkohol scheidet sich der Körper in Form weißer Blättchen aus; sie sind schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser; sie zeigen keinen deutlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich von ca. 260° an unter Schwarzfärbung. Eine Schwefelbestimmung deutete auf die Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$.

0.1104 g Sbst.: 0.1243 g BaSO_4 .

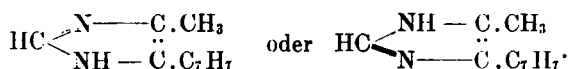
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$. Ber. S 15.70. Gef. S 15.46.

Die Komponenten sind also nicht zum Methylbenzylketonylthioharnstoff, $C_{11}H_{14}N_2OS$, sondern zu einer um $1 H_2O$ ärmeren Verbindung $C_{11}H_{12}N_2S$ zusammengetreten, die man, im Hinblick auf die Untersuchungen von Gabriel¹⁾ und seinen Schülern, als Methylbenzylimidazolyl- μ -mercaptan formulieren kann:



Die saure Lösung des Mercaptans färbt sich mit Platinechlorid tiefdunkelrot; mit Chlorgold gibt sie einen rotbraunen, schmierigen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt sie schwefelige Säure. Charakteristisch ist ferner der bittere Geschmack des Körpers.

In Übereinstimmung mit der oben angenommenen Struktur steht das Verhalten des Körpers bei der Oxydation; er liefert α, β -Methylbenzylimidazol,



Man trägt das Mercaptan allmählich in 10-prozentige, heiße Salpetersäure ein, indem man die lebhaft entwickelte nitroser Gase jedesmal vor weiterem Zusatz zu Ende gehen läßt. Die Lösung wird verdünnt, heiß mit Bariumnitratlösung von der gebildeten Schwefelsäure befreit und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Dem braunen Rückstand entzieht man mit absolutem Alkohol das rohe Nitrat der Base, welches nach Verjagen des Alkohols beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Die mit festem Kaliumcarbonat abgeschiedene Base ist ein braunes Harz, das bald krystallinisch wird. Aus verdünntem Alkohol schießt es in Nadelbüscheln an, die bei 132° schmelzen. Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1467 g Subst.: 0.4111 g CO_2 , 0.0934 g H_2O .

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. C 76.67, H 7.02.

Gef. » 76.46, » 7.07.

Das Goldsalz, $(C_{11}H_{12}N) \cdot H Au Cl_4$, bildet schwer lösliche, gelbe Nadeln vom Schmp. 157° .

0.1051 g Subst.: 0.0402 g Au.

$C_{11}H_{12}N_2 Au Cl_4$. Ber. Au 36.75. Gef. Au 36.87.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2199 [1893].

Das Pikrat, $(C_{11}H_{12}N).C_6H_7(NO_2)_3(OH)$, schießt aus verdünntem Alkohol in gelben Tafeln an. Schmp. 147°.

0.0824 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{17}H_{15}N_5O_7$. Ber. N 17.49. Gef. N 17.28.

Benzyl-amino-aceton und Cyansäure.

Äquimolekulare Mengen von salzsaurem Benzylaminoaceton und Kaliumcyanat in wäßriger Lösung wurden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach wenigen Minuten war ein dicker Krystallbrei entstanden. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt der Körper schneeweiße Blättchen dar; sie werden von ca. 220° an bräunlich und schmelzen bei 270°.

Den Analysen zufolge liegt das erwartete α, β -Methyl-benzylimidazol, $\begin{matrix} CH_3.C-NH \\ C_7H_7.C-NH \end{matrix} > CO$, vor.

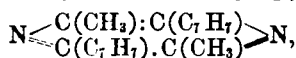
0.1493 g Sbst.: 0.3850 g CO_2 , 0.0888 g H_2O . — 0.1154 g Sbst.: 15.3 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O$. Ber. C 70.15, H 6.43, N 14.92.

Gef. » 70.33, » 6.65, » 15.03.

Oxydation des Benzyl-amino-acetons.

Eine konzentrierte, wäßrige Lösung des salzsauren Aminobenzylacetons wird allmählich und unter Eiskühlung mit Natron versetzt. Die Lösung färbt sich intensiv gelb, und bald beginnt die Abscheidung eines gelblichen Harzes, das sich beim Schütteln zusammenballt. Letzteres wird kalt in verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu der gelben Lösung Eisenchloridlösung hinzugefügt: es entsteht eine gelbe Emulsion, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad bald einer krystallinischen Ausscheidung Platz macht. Diese krystallisiert aus siedendem Alkohol in großen, etwas gelblichen Stäbchen vom Schmp. 97—98°, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich sind und aus 2.5-Dimethyl-3.6-dibenzyl-pyrazin,



bestehen. Das ursprüngliche Harz geht übrigens auch spontan ohne Ferrichlorid, allerdings langsamer, in den Pyrazinkörper über. Alle Versuche, durch überschüssige oder die berechnete Menge Natronlauge oder Ammoniak, unter Ausschluß der Luft usw., einen Zwischenkörper zu isolieren, führten nicht zum Ziel.

0.1260 g Sbst.: 0.3859 g CO_2 , 0.0758 g H_2O . — 0.1076 g Sbst.: 9.65 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{20}H_{20}N_2$. Ber. C 83.27, H 6.99, N 9.74.

Gef. » 83.60, » 6.73, » 10.12.

Das Platinsalz, $(C_{20}H_{20}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, fällt aus alkoholischer Lösung des Pyrazins auf Zusatz von 10-prozentiger, wäßriger Platinchloridlösung in rotgelben Krystallen aus; es schmilzt bei 197—198°.

0.1131 g Sbst.: 0.0222 g Pt.

$(C_{20}H_{20}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.76. Gef. Pt 19.63.

Das Goldsalz, $(C_{20}H_{20}N_2) \cdot HAuCl_4$, schießt aus der mit etwas Salzsäure versetzten, alkoholischen Lösung des Pyrazins auf Zusatz von Chlorgold in rhombischen Prismen an, die bei 164—165° unter Schäumen schmelzen.

0.1807 g Sbst.: 0.0562 g Au.

$(C_{20}H_{20}N_2) \cdot HAuCl_4$. Ber. Au 31.38. Gef. Au 31.10.

Das Pikrat, $(C_{20}H_{20}N_2) \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 125—126°.

0.1090 g Sbst.: 12.8 ccm N (23°, 766 mm).

$C_{26}H_{27}N_5O_7$. Ber. N 13.57. Gef. N 13.28.

Bei der *Oxydation* mittels Chromsäure geht 2.5-Dimethyl-3.6-dibenzylpyrazin in 2.5-Dimethyl-3.6-dibenzoyl-pyrazin, $C_{12}N_2(CH_3)_2(CO C_6H_5)_2$, über.

Zu dem Ende wird 1 g Pyrazin in Eisessig mit 0.95 g Chromsäure in Eisessig und wenig Wasser versetzt: es entsteht eine harzige Fällung, die aber beim Erwärmen auf dem Wasserbad nach kurzer Zeit in Lösung geht. Die tiefgrün gewordene Lösung gießt man in Eiswasser: die anfängliche Emulsion verdichtet sich bald zu krystallinischen Flocken (1 g). Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, liefern sie schöne, schwach gelbliche Blättchen, die bei 159—160° schmelzen.

0.1494 g Sbst.: 0.4158 g CO_2 . — 0.1240 g Sbst.: 0.3460 g CO_2 , 0.0587 g H_2O . — 0.0860 g Sbst.: 7.2 ccm N (23°, 753.5 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 75.90, H 5.10, N 8.88.

Gef. > 75.90, 76.11, > 5.30, > 9.21.

Zum Nachweis der beiden Carbonyle wurden berechnete Mengen $C_{20}H_{16}N_2O_2$ und salzsaures Hydroxylamin in verdünntem Alkohol unter Zusatz von Kalilauge gelöst, der Alkohol verdampft und die klare Lösung mit Salmiak versetzt: es entstand eine voluminöse Fällung des erwarteten Dioxims, $C_4N_2(CH_3)_2(C[:N.OH]C_6H_5)_2$; dies bildet weiße Nadeln, die sich bei 233° unter Schwarzfärbung zersetzen und leicht von Alkohol, Aceton, Essigester, sehr schwer von Äther, nicht von Benzol gelöst werden.

0.1457 g Sbst.: 0.3715 g CO_2 , 0.0727 g H_2O . — 0.0800 g Sbst.: 11.45 ccm N (22°, 758.5 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 69.31, H 5.24, N 16.21.

Gef. > 69.54, > 5.58, > 16.11.

Alle Versuche, das Dioxim nach der Beckmannschen Methode umzulagern, schlugen fehl.