

Die hier mitgeteilten Beobachtungen würden natürlich nur zur Aufklärung des ersten Schrittes der pflanzlichen Assimilation beitragen können.

Tharandt, im Februar 1918.

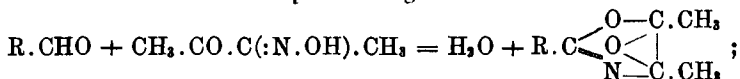
**102. Otto Diels: Über den Reaktionsverlauf zwischen Diacetyl-monoxim und Aldehyden bei Gegenwart von Ammoniak: Bildung von Dioxy-[dihydro-glyoxalinen].**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel]

(Eingegangen am 9. März 1918.)

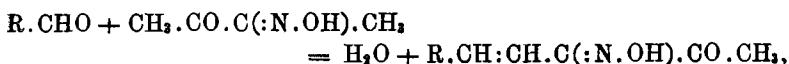
Die Kondensation des Diacetyl-monoxims mit Aldehyden gelingt mit sauren, wie auch mit alkalischen Mitteln; allein der Reaktionsverlauf ist in beiden Fällen ein völlig verschiedener.

So haben O. Diels und D. Riley<sup>1)</sup> gezeigt, daß unter Verwendung von konzentrierter Salzsäure in glatter Reaktion eine den Oxazolen nahestehende Körperklasse gebildet wird:



ihre Vertreter betätigen sich als schwache Basen, denn ihre schön krystallisierenden Salze erleiden bereits in wäßriger Lösung einen hydrolytischen Zerfall.

Mit starker Kalilauge entstehen dagegen nach den Beobachtungen von O. Diels und P. Sharkoff<sup>2)</sup> die Oxime ungesättigter 1.2-Diketone:



die natürlich stark saure Eigenschaften besitzen.

Da diese letztere Reaktion niemals glatt verläuft, die Ausbeuten von sehr subtilen Bedingungen wesentlich abhängen und endlich das Arbeiten mit der für die Reaktion nötigen, hochkonzentrierten Kalilauge recht lästig ist, so wurde nach einem bequemerem Kondensationsmittel gesucht und unter anderem auch das Verhalten des Ammoniaks geprüft.

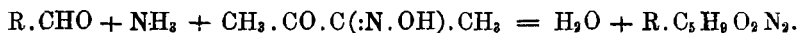
Dabei stellte sich nun heraus, daß dieses Agens zwar mit der größten Leichtigkeit Aldehyde aller Art — es wurden Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol und Acetaldehyd als Beispiele gewählt —

<sup>1)</sup> B. 48, 897 [1915].

<sup>2)</sup> B. 46, 1862 [1913].

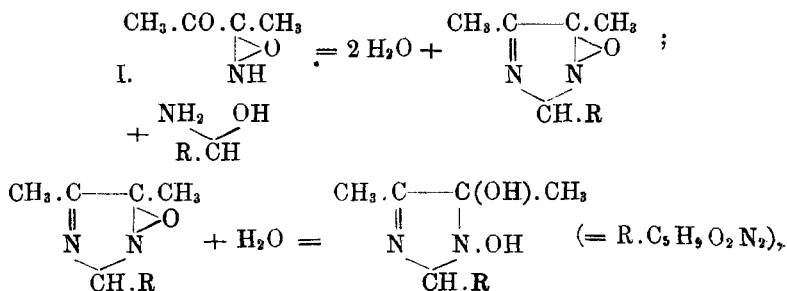
mit Diacetyl-monoxim zu charakteristischen Stoffen verbindet, die aber wiederum einem neuen Typus entsprechen.

Sie bilden sich in der Weise, daß sich das Ammoniak unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Molekül Wasser an der Reaktion beteiligt:



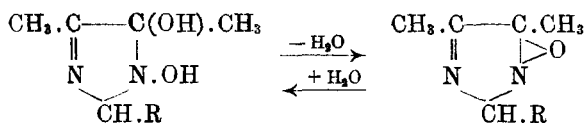
Der Vorgang läßt sich in plausibler Weise deuten, wenn man annimmt, daß das Ammoniak zusammen mit den Aldehyden in Form der entsprechenden Aldehyd-ammoniake und das Diacetyl-monoxim in der isomeren Form (I.) reagiert.

Unter dieser Voraussetzung ist der Reaktionsverlauf wahrscheinlich der folgende:



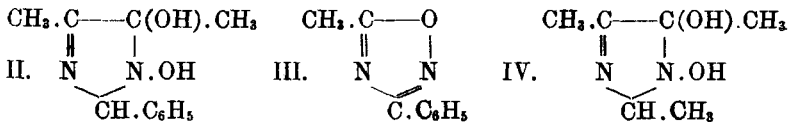
und die Reaktionsprodukte erscheinen demnach als trialkylierte Dioxy-[dihydro-glyoxaline].

Mit einer solchen Auffassung lassen sich Eigenschaften und Umsetzungen der neuen Körperklasse ungezwungen und am besten in Einklang bringen: Die Substanzen besitzen ausgesprochen basische und saure Eigenschaften. Ihre Metallsalze sind farblos. Sie unterscheiden sich also fundamental von denjenigen des Diacetyl-monoxims oder der oben erwähnten ungesättigten 1.2-Diketone, die in wäßriger Lösung intensiv gelb, resp. orange, gefärbt sind. Sie sind sämtlich dadurch ausgezeichnet, daß sie in der Wärme 1 Mol. Wasser verlieren und dieses sehr leicht wieder aufnehmen. Es handelt sich hierbei vermutlich um folgende wechselseitige Übergänge:



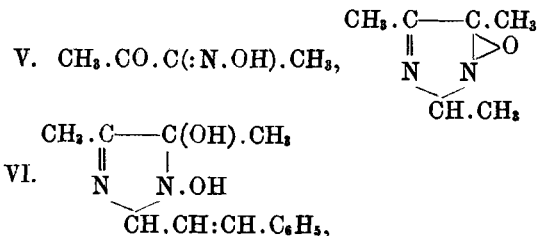
Gegen stärkere Oxydationsmittel sind die Verbindungen empfindlich. So hat sich gezeigt, daß das aus Benzaldehyd, Am

moniak und Diacetyl-monoxim entstehende Produkt II von heißer verdünnter Chromsäure sehr leicht oxydiert wird.



Unter den Reaktionsprodukten lassen sich neben Benzoesäure, deren Bildung nicht weiter überrascht, Essigsäure und in reichlicher Menge eine schön krystallisierte, niedrig schmelzende Substanz von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2$ , isolieren. Sie ist identisch mit dem bereits früher von F. Tiemann und P. Krüger<sup>1)</sup> dargestellten 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol (III.). Diese letztere Beobachtung darf im Zusammenhang mit den anderen mitgetheilten Eigenschaften und Metamorphosen als beweisend für die der ganzen Verbindungsklasse zu Grunde gelegte Strukturformel angesehen werden.

Eigentümlich ist es, daß bei der Einwirkung von Acetaldehyd-ammoniak auf Diacetyl-monoxim zunächst nicht die den entsprechenden Derivaten aus Benzaldehyd, Furfurol und Zimtaldehyd analog zusammengesetzte Methylverbindung (IV.), sondern ein höchst charakteristisches, prachtvoll krystallisierendes Produkt erhalten wird, das außerdem noch 1 Mol. Diacetyl-monoxim unter Austritt eines Moleküls Wasser in sich aufgenommen hat. Wie diese salzartige Verbindung, deren Zusammensetzung dem Ausdrücke (V.) entspricht, strukturell zu formulieren ist, wurde nicht weiter untersucht. Sie wird bereits



durch Lösen in warmem Wasser glatt in die berechneten Mengen von Diacetyl-monoxim und die oben formulierte methylierte Substanz gespalten, die sich daraus nach dem Ausäthern des Oxims durch Eindampfen der wäßrigen Lösung bequem gewinnen läßt. Ebenso leicht wie durch Hydrolyse, vollzieht sich die Abspaltung von 1 Mol. Diacetyl-monoxim bei der Behandlung mit Phenylhydrazin. Hierbei erhält man nämlich, gleichgültig, ob 1 oder 2 Mol. der Base zur Ver-

<sup>1)</sup> B. 17, 1696 [1884].

wendung kommen, 1 Mol. Diacetyl-phenylhydrazoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . Schließlich sei noch hervorgehoben, daß die aus Zimtaldehyd entstehende Verbindung (VI.) von Ozon sehr leicht in charakteristischer Weise verändert wird; doch soll über die Resultate dieser Metamorphose, die gleichfalls als wertvolle Bestätigung der obigen Strukturformel dienen können, ebenso wie über andere Beobachtungen erst später ausführlich berichtet werden.

Hrn. Dr. F. Bischof, der mich bei der Ausführung dieser Untersuchung eifrig und geschickt unterstützt hat, danke ich bestens für seine wertvolle Hilfe.

Reaktion zwischen Benzaldehyd, Diacetyl-monoxim, Alkohol und Ammoniak: Entstehung der Verbindung:  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ .

150 g Diacetyl-monoxim werden mit 150 g frisch im Kohlen säurestrom destilliertem Benzaldehyd übergossen, 120 g Ammoniak (25-proz.) hinzugefügt und schließlich noch 150 ccm Alkohol dazugegeben. Man beobachtet zunächst eine Temperaturerniedrigung, dann entsteht eine klare braune Lösung, und die Temperatur steigt. Sobald etwa  $65^\circ$  erreicht sind, sorgt man durch geeignete Kühlung dafür, daß sie nicht noch höher geht. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet, und beim Abkühlen und Reiben tritt sehr bald Krystallisation ein. Man überläßt alsdann die Reaktionsmasse etwa 20 Stunden sich selbst, zerkleinert und zerreibt den dicken Krystallkuchen, saugt ihn ab, wäscht gründlich mit stark verdünntem Alkohol nach und trocknet das Reaktionsprodukt im Vakuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute an dem noch nicht ganz trockenen Körper beträgt 280 g.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1558 g Sbst.: 0.3712 g  $\text{CO}_2$ , 0.0948 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1617 g Sbst.: 0.3780 g  $\text{CO}_2$ , 0.1011 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1591 g Sbst.: 19.35 ccm N ( $22^\circ$ , 761 mm). — 0.1400 g Sbst.: 16.35 ccm N ( $18^\circ$ , 762 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber C 64.07, H 6.79, N 13.59.  
Gef. » 64.97, 63.75, » 6.76, 6.94, » 13.87, 13.56.

Die Verbindung wird beim Liegen am hellen Lichte oberflächlich gelb. Sie schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr unter Schäumen und Blasenwerfen bei  $120$ — $121^\circ$ , ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in der Siedehitze und krystallisiert daraus in leichten, stark verfilzten, atlasglänzenden Nadelchen. Leicht löslich ist sie in heißem Methyl- und Äthylalkohol, schwieriger in heißem Chloroform und scheidet sich daraus in kompakteren Nadelchen wieder aus.

Von Sodalösung wird die Substanz in der Hitze, von verdünnter Natronlauge bereits in der Kälte aufgenommen. Fügt man mehr

Natronlauge hinzu, so scheidet sich das Natriumsalz als weiße, äußerst feinkrystallinische Masse aus.

Auch mit Säuren bildet die Verbindung Salze. Von verdünnter Schwefelsäure wird sie augenblicklich gelöst, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Sulfat in krystallinischem Zustande aus. Ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt das Nitrat, das schön ausgebildete Prismen bildet.

Wird die Lösung der Substanz in verdünnter Schwefelsäure mit Natronlauge versetzt, so fällt sie zunächst selbst aus, mit mehr Lauge geht sie wieder in Lösung, um mit einem Überschuß der letzteren eine Fällung des Natriumsalzes zu geben.

Zersetzung der Substanz  $C_{11}H_{14}O_2N_2$  in der Hitze: Entstehung der Verbindung  $C_{11}H_{12}ON_2$ .

3 g der Substanz  $C_{11}H_{14}O_2N_2$  werden in einem Schwefelsäurebade erhitzt. Bei ca.  $110^\circ$  tritt deutliches Sintern, bei  $120$ — $121^\circ$  Aufschäumen und Schmelzen ein. Die trockenen Wandungen des Reaktionsgefäßes beschlagen sich dabei mit farblosen Tröpfchen, und nach kurzer Zeit erstarrt die geschmolzene Masse aufs neue.

Zur Analyse wurde sie aus siedendem Acetonitril umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1439 g Sbst.: 0.3670 g  $CO_2$ , 0.0827 g  $H_2O$ . — 0.1219 g Sbst.: 16.0 ccm N ( $22^\circ$ , 756 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$ . Ber. C 70.21, H 6.38, N 14.88.

Gef. > 69.61, > 6.39, > 14.87.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $180^\circ$ .

Oxydation der Verbindung  $C_{11}H_{14}O_2N_2$ : Entstehung von 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazol.

Eine Lösung von 75 g der Verbindung  $C_{11}H_{14}O_2N_2$  in 1800 ccm verdünnter Schwefelsäure wird mit einer Auflösung von 280 g Kaliumbichromat in 1500 ccm heißem Wasser versetzt und die Mischung sofort am absteigenden Kühler einer flotten Destillation unterworfen.

Zunächst geht hierbei mit den Wasserdämpfen ein farbloses Öl von angenehmem Geruch (nach Salicylsäure-methylester) über, nach einiger Zeit indessen erscheinen im Kühler und in der Vorlage auch Krystalle. Sobald dies der Fall ist, wechselt man die Vorlage und destilliert noch etwa  $\frac{3}{4}$  l Flüssigkeit über. Nach dem Abkühlen hat sich auch in dem Destillationskolben eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden, die gemeinsam mit den bei der Destillation übergegangen abfiltriert werden. Ihre Menge beträgt nach dem Trocknen

22 g. Die Substanz schmilzt bei 121° und ist identisch mit Benzoesäure.

Die bei der Destillation zuerst übergegangene, das Öl enthaltende Flüssigkeit wird stark alkalisch gemacht, mit viel Äther ausgeschüttelt, der Äther mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingedampft. Der ölige Rückstand wird einer fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei erhält man eine geringe Menge eines stark nach Essigsäure riechenden Vorlaufs und eine Hauptfraktion, die von 220—249° aufgefangen wird. Ihre Menge beträgt gegen 16 g. Wird sie noch mehrmals sorgfältig fraktioniert, so gewinnt man schließlich 8—10 g eines farblosen, stark lichtbrechenden Öles, das bei 763 mm bei 252—253° (F. g. i. D.) übergeht.

Die Analyse des so hergestellten Präparates führte zu folgendem Ergebnis:

0.1610 g Sbst.: 0.3971 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O. — 0.1759 g Sbst.: 27.1 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 67.50, H 5.00, N 17.50.

Gef. » 67.26, » 5.12, » 17.46.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bereits bei 41°. Sie schmilzt beim Verreiben zwischen den Fingern und erteilt ihnen einen intensiven Geruch nach Gaultheriaöl.

In Wasser ist sie in der Kälte und in der Wärme kaum löslich. Mit den Dämpfen siedenden Wassers verflüchtigt sie sich leicht mit ihrem charakteristischen Geruch. Sehr leicht wird sie von Alkohol, Äther und Aceton aufgenommen. Im Gegensatz zu der Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> wird sie weder von verdünnten Säuren noch von Alkalien gelöst.

Entstehung der Substanz C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> aus Diacetyl-monoxim, Furfurol und Ammoniak.

Ein Gemisch von 50 g Diacetyl-monoxim, 50 g Furfurol und 40 g 25-proz. Ammoniak wird mit 50 ccm 95-proz. Alkohol versetzt. Zunächst beobachtet man eine Temperaturerniedrigung, dann tritt klare Lösung ein, die Temperatur geht in die Höhe und erreicht schließlich etwa 65°. Sobald beim Abkühlen 40—45° erreicht sind, wird mit Eis gekühlt, kräftig gerieben und die abgeschiedene Krystallmasse nach ca. 1 Stunde abgesaugt. Abgepreßt und aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert, bilden die Krystalle nach dem Abfiltrieren, Absaugen und Trocknen kompakte, glänzende Blätter von bräunlicher Farbe. Die Ausbeute beträgt 42 g.

Bei einem anderen, in rein wäßriger Lösung angestellten Versuch wurden aus 25 g Diacetyl-monoxim, 25 g Furfurol und 20 g 25-proz. wäßrigem Ammoniak 35 g Rohprodukt erhalten.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus viel siedendem Wasser oder heißem, stark verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1515 g Sbst.: 0.3037 g CO<sub>2</sub>, 0.0848 g H<sub>2</sub>O. — 0.1589 g Sbst.: 19.1 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 55.10, H 6.12, 14.28.  
Gef. „ 54.66, „ 6.21, 14.40.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Substanz bei etwa 105° zu sintern, schmilzt dann bei 112—113° unter Schäumen und Blasenwerfen, wird abermals fest und schmilzt bei 170—171° zum zweiten Male.

In Wasser ist sie in der Siedehitze reichlich löslich und krystallisiert daraus beim Abkühlen in schönen Prismen. Von Methyl- und Äthylalkohol wird sie bereits in der Kälte leicht aufgenommen, ebenso zunächst von kochendem Aceton, bald aber scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in der Siedehitze ein neues krystallinisches Produkt aus, das identisch ist mit dem weiter unten beschriebenen, bei 170—171° schmelzenden Körper.

In verdünnter, kalter Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich, aus dieser Lösung krystallisiert das Hydrochlorid in schönen glänzenden, in Wasser leicht löslichen Prismen. Auch das Sulfat ist in Wasser leicht löslich. Wird die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so geht sie mit schwach amethystfarbener Nüance in Lösung, die auf Zusatz von ganz wenig verdünnter Salpetersäure prächtig smaragdgrün wird. Die Reaktion ist äußerst empfindlich und läßt sich noch in größter Verdünnung ausführen. — Verdünnte Alkalien und auch wäßriges 25-proz. Ammoniak lösen die Substanz bereits in der Kälte.

Ebenso wie die oben beschriebene Verbindung aus Benzaldehyd, ist auch dieser Stoff lichtempfindlich und färbt sich am hellen Tages- oder Sonnenlicht intensiv gelb.

Zersetzung in der Hitze: Schon weiter oben wurde erwähnt, daß die soeben beschriebene Verbindung sowohl beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, wie auch beim Umkrystallisieren aus siedendem Aceton in ein bei 170—171° schmelzendes Produkt übergeht. Um dieses in größerer Menge darzustellen, wird eine Quantität der bei 112—113° schmelzenden Substanz 2—3 Stunden im Trockenschrank bei 112—115° erhitzt, die entstehende Masse zerrieben und dann nochmals einige Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt.

0.1541 g Sbst.: 0.3416 g CO<sub>2</sub>, 0.0770 g H<sub>2</sub>O. — 0.1517 g Sbst.: 20.6 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.67, H 5.61, N 15.73.  
Gef. „ 60.45, „ 5.55, „ 15.76.

Wird die bei 170—171° schmelzende Substanz mit wenig Wasser übergossen, so verwandelt sie sich unter deutlicher Erwärmung in das niedriger schmelzende Produkt. Sie ist in Methyl- und Äthylalkohol bereits in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in körnigen Kryställchen unverändert wieder aus. Von siedendem Aceton und Essigester wird sie nur in geringer Menge gelöst und scheidet sich daraus in kleinen, fest am Glase haftenden Krystallen aus. Bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien bildet sie dieselben Salze, wie die niedrig schmelzende Verbindung.

Reaktionsverlauf zwischen Diacetyl-monoxim, Furfurol und Ammoniak bei 0°: Bildung von Hydro-furfuramid.

Werden 50 g Diacetyl-monoxim, 50 g Furfurol, 40 g Ammoniak und 50 ccm Alkohol miteinander vermischt, sofort in Eis gekühlt und häufig umgerührt, so tritt alsbald Krystallisation ein. Nach etwa 1½ Stunden wird der aus Hydro-furfuramid bestehende Niederschlag abgesaugt, mit 50-proz. Methylalkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 30 g. Der Schmelzpunkt wurde in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 117° gefunden.

Um zu prüfen, ob das nach den eben mitgeteilten Beobachtungen als Zwischenprodukt sicher auftretende Hydro-furfuramid an der Reaktion mit Diacetyl-monoxim beteiligt ist, wurden 10 g Diacetyl-monoxim, 10 g Hydrofurfuramid und 30 ccm 95-proz. Alkohol mit einander vermischt und das Ganze bis zur Lösung mit einander erwärmt. Beim Abkühlen krystallisierte unverändertes Hydro-furfuramid aus. Als aber die gleiche Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von 5 ccm wäbrigem Ammoniak nochmals kurze Zeit erwärmt wurde, schieden sich beim Abkühlen und kräftigem Rühren körnige Krystalle ab, die nach etwa 17 Stunden filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Ihre Menge betrug 5 g. Sie schmelzen bei 112—113° und sind identisch mit der oben beschriebenen Verbindung, die aus Furfurol, Diacetyl-monoxim und Ammoniak erhalten wird.

Reaktion zwischen Diacetyl-monoxim, Zimtaldehyd und Ammoniak: Bildung der Verbindung:  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ .

20 g Diacetyl-monoxim, 26 g Zimtaldehyd, 20 g 25-proz. wäbriges Ammoniak und 45 ccm 95-proz. Alkohol geben beim Umschütteln eine Lösung, die zunächst klar ist, sich aber bald unter Ölabscheidung trübt. Gleichzeitig nimmt man eine deutliche Erwärmung wahr, und alsbald beginnt die Abscheidung wohlausgebildeter, ziemlich harter Krystalle. Diese werden nach 1 Stunde abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen, auf Ton abgepreßt und wiegen dann



13 g. Zur Reinigung wurden sie mehrmals aus siedendem verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1616 g Sbst.: 0.8974 g CO<sub>2</sub>, 0.1020 g H<sub>2</sub>O. — 0.1525 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 760 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.23, H 6.89, N 12.08.  
Gef. » 67.06, » 7.01, » 12.24.

Die Substanz bildet schöne, glänzende, schwach gelbliche Prismen.

Sie schmilzt bei 138—139°, nachdem sie schon von 131° ab gesintert hat, unter Blasenwerfen und Schäumen. Sie ist in Wasser auch in der Siedehitze kaum löslich, sehr leicht dagegen in heißem Methyl- und Äthylalkohol. Von Aceton wird sie auch in der Wärme nur sehr schwer aufgenommen und krystallisiert nach dem Abkühlen nur träge aus. Von verdünnten Alkalien wird die Verbindung leicht gelöst, mit starken Laugen erhält man die entsprechenden Salze in feinen Nadeln, die in reinem Wasser sehr leicht löslich sind.

Überraschend ist die Schwerlöslichkeit der Salze mit Säuren. In höchst verdünnter Salzsäure ist die Substanz in der Wärme löslich, krystallisiert aber aus der heißen Lösung beim Abkühlen sofort in krystallinischen Flocken wieder aus. Auch das Nitrat und Sulfat zeichnen sich durch große Schwerlöslichkeit aus. Das letztere krystallisiert aus der äußerst verdünnten kochenden Lösung in hübschen sechseckigen Tafeln. Wird die Lösung der Substanz in kochender, verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumchromat versetzt und zum Sieden erhitzt, so entweicht mit den Wasserdämpfen Benzaldehyd.

Reduktion des aus Diacetyl-monoxim, Benzaldehyd und Ammoniak entstehenden Kondensationsproduktes C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zur Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.

5 g der Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> werden in 70 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst und mit 7 g Zinkstaub etwa 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt. Hierauf wird die Flüssigkeit noch heiß vom Zinkschlamm filtriert, das Filtrat mit überschüssiger Kalilauge versetzt und der weiße kreideähnliche Niederschlag abfiltriert. Der letztere wird dann in wenig heißer 50-proz. Essigsäure gelöst und erstarrt beim Abkühlen zu einem dicken Brei von feinen Krystallnadeln, von denen abermals filtriert wird. Aus dem Filtrat erhält man mit Ammoniak einen dicken, weißen Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet und zu seiner völligen Reinigung am besten aus ziemlich viel siedendem Benzol umkrystallisiert wird.

0.1797 g Subst.: 0.4996 g CO<sub>2</sub>, 0.1305 g H<sub>2</sub>O. — 0.1920 g Subst.: 26.5 ccm N (20°, 765 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.90, H 8.05, N 16.05.

Gef. » 75.91, » 8.13, » 15.95.

Die Verbindung zeichnet sich durch ein ausgesprochenes Sublimationsvermögen aus. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt sie bei 242°. Sie ist auch in siedendem Wasser außerordentlich schwer löslich. Reichlicher wird sie von siedendem Benzol aufgenommen und scheidet sich daraus beim Abkühlen in hübschen weißen Nadeln ab. Leicht löslich ist sie in Methyl- und Äthylalkohol. Das Reduktionsprodukt wird von Alkalien weder in der Kälte noch in der Wärme gelöst.

Dagegen besitzt es basische Eigenschaften und bildet wohl definierte Salze mit Säuren. So wird es von stark verdünnter Salzsäure bereits bei Zimmertemperatur aufgenommen, von 20-proz. Salzsäure erst in der Wärme. Beim Abkühlen der heißen Lösung krystallisiert das Hydrochlorid in seideglänzenden Nadeln aus. Ähnlich sind die Löslichkeitsverhältnisse des Sulfates, das sich aus der heißen wäßrigen Lösung in schönen, langen, garbenförmig vereinigten Nadeln ausscheidet. Das Nitrat bildet hübsche, büschelförmig verwachsene Nadelchen.

Kondensation von Diacetyl-monoxim mit Aldehyd-ammoniak: Entstehung der Verbindungen C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

150 g Diacetyl-monoxim werden in 1200 g warmem Wasser gelöst und zu der wieder auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung 45 g frisch dargestelltes Aldehyd-ammoniak auf einmal hinzugefügt. Dabei beobachtet man alsbald als Zeichen einer stattfindenden Reaktion eine deutliche Erwärmung. Die Flüssigkeit wird dann bei mäßiger Wärme im luftverdünnten Raum etwa auf die Hälfte eingedampft und hierauf im Vakuum über Schwefelsäure 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hat sich eine beträchtliche Menge glänzender, sehr kompakter, fest am Glase haftender Krystalle abgeschieden. Sie werden abgesaugt, getrocknet und wiegen dann 59 g. Die Mutterlauge davon wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und liefert eine zweite, etwas weniger reine Krystallisation, deren Gewicht 64 g beträgt. Die Gesamtausbeute beläuft sich also auf 123 g. Zur Reinigung wird das Rohprodukt 1—2 Mal aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, wobei man es in völlig farblosen, großen und prachtvoll ausgebildeten Krystallen erhält.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1534 g Sbst.: 0.2977 g CO<sub>2</sub>, 0.1036 g H<sub>2</sub>O. — 0.1856 g Sbst.: 30 ccm N (20°, 768 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 52.86, H 7.49, N 18.50.  
Gef. » 53.10, » 7.56, » 18.76.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 129—130°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Aceton, schwerer löslich in Benzol und Essigester und so gut wie unlöslich in Äther und Ligroin.

Unter den verschiedensten Bedingungen erleidet die Substanz einen Zerfall in die Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und Diacetyl-monoxim; so z. B. beim Auflösen in verdünnten Alkalien oder Säuren, ja sogar in Wasser. Auch bei der Einwirkung des Phenylhydrazins tritt die gleiche Erscheinung ein: Werden 2 g der Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> mit 2 g Phenylhydrazin (2 Mol.) in verdünnt-essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur zusammengebracht, so scheidet sich nach wenigen Augenblicken eine reichliche Menge eines weißen, krystallinischen Niederschlages aus. Nach dem Abpressen auf Ton beträgt seine Menge 1.5 g. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2256 g Sbst.: 0.5172 g CO<sub>2</sub>, 0.1356 g H<sub>2</sub>O. — 0.1490 g Sbst.: 28.60 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 62.80, H 6.80, N 21.98.  
Gef. » 62.53, » 6.73, » 21.98.

Das Ergebnis der Analyse und die Bestimmung des Schmelzpunktes, der bei 158—159 gefunden wurde, beweisen die Identität der Verbindung mit dem Diacetyl-phenylhydrazoxim.

Die bei allen diesen Spaltungsreaktionen neben Diacetyl-monoxim sich bildende Verbindung hat die Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Man stellt sie am besten auf folgende Weise dar: 25 g der Substanz C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> werden in 120 ccm heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird dann schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt und zweimal mit ziemlich viel Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug hinterläßt beim Eindunsten 8 g Diacetyl-monoxim, die wäßrige ausgeätherte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und liefert dabei 17 g der gesuchten Verbindung. Zur Reinigung wurde sie aus siedendem Aceton umgelöst und nach dem Abpressen auf Ton direkt lufttrocken analysiert.

0.1835 g Sbst.: 0.3381 g CO<sub>2</sub>, 0.1390 g H<sub>2</sub>O. — 0.1304 g Sbst.: 23 ccm N (22°, 751 mm).

$C_6H_{12}O_2N_2$ . Ber. C 50.00, H 8.33, N 19.43.  
Gef. » 50.25, » 8.47, » 19.59.

Die Verbindung bildet, aus Aceton umkrystallisiert, hübsche, farblose, fest am Glase haftende Krystalldrusen. Sie ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln recht leicht löslich und besitzt einen intensiv bitter-süßen Geschmack. Beim Erhitzen auf dem Platinblech beobachtet man zunächst eine stürmische Gasentwicklung, hierauf wird die erhitzte Masse wieder zähflüssiger und verpufft bei höherer Temperatur plötzlich. Im Schmelzpunktsröhrchen verflüssigt sie sich bei 80—81°, nachdem sie schon einige Grade vorher gesintert hat.

Bereits bei mäßiger Erwärmung verliert die Substanz 1 Mol. Wasser und verwandelt sich dabei in ein Produkt, das bei 134° schmilzt. Zur Wasserbestimmung und zur Herstellung der wasserärmeren Verbindung wurde eine Probe des aus Aceton umkrystallisierten Produktes im Vakuum zunächst einige Stunden bei 56°, dann bei 78° bis zur Konstanz getrocknet:

0.2985 g Sbst.: 0.0367 g  $H_2O$ .

Ber.  $H_2O$  12.40. Gef.  $H_2O$  12.29.

0.2546 g Sbst. (wasserfrei): 0.5315 g  $CO_2$ , 0.1850 g  $H_2O$ . — 0.1484 g Sbst.: 29 ccm N (22°, 758 mm).

$C_6H_{10}ON_2$ . Ber. C 57.10, H 7.95, N 22.20.

Gef. » 56.93, » 8.13, » 22.20.

### 108. Karl Freudenberg: Über das Guvacin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 30. März 1918.)

Durch die Untersuchungen von Jahns<sup>1)</sup> sind folgende Alkaloide der Arecanuß (Betelnuß) bekannt geworden:

Arecaidin  $C_7H_{11}O_2N$ , Arecolin  $C_8H_{12}O_2N$ , Guvacin  $C_8H_9O_2N$ ,

Arecaïn  $C_7H_{11}O_2N$ .

Die Konstitution der beiden ersten Alkaloide hat Jahns durch Abbau und Synthese festgestellt; nur die Lage der Doppelbindung blieb ungeklärt. Sie wurde später von Wohl und Johnson<sup>2)</sup> durch eine neue Synthese bestimmt. Arecaidin ist eine *N*-Methyl-

<sup>1)</sup> Zusammengefaßt in Ar. 229, 669 [1891].

<sup>2)</sup> B. 40, 4712 [1907].