

Das 1-Acetyl-indolizin wurde von uns ebenfalls unter den von Scholtz angegebenen Bedingungen erhalten. Seiner Beschreibung dieser Verbindung können wir nur noch hinzufügen, daß sie unter 9.5 mm Druck bei 148–149° siedet, einen starken, in verdünntem Zustand angenehmen Geruch besitzt und mit dem Salzsäure-Fichtenspan eine hell kirschrote Färbung gibt. In ganz reinem Zustand ist das Acetylderivat an der Luft ziemlich beständig.

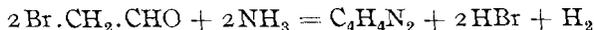
Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das 1-Acetyl-indolizin: Ein Gemisch von 1.9 g Acetyl-indolizin und 16 g Essigsäure-anhydrid wurde 9 Stdn. im Einschmelzrohr auf 220–230° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, eine dunkelbraune, mit kleinen Mengen einer kohligen Masse durchsetzte Flüssigkeit, wurde mit 500 ccm Wasser gekocht, die Lösung abfiltriert und zum Krystallisieren beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen hellgelben Nadeln wurden am folgenden Tage abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet (1 g). Durch Umlösen aus 500 ccm kochendem Wasser mit Zusatz von 2 ccm Eisessig wurden 0.88 g langer, seidenglänzender, hellgelber Nadeln vom Schmp. 176° erhalten. Genau dieselben Eigenschaften besaß das unter den gleichen Bedingungen umkrystallisierte Picolid, und auch eine Mischprobe mit letzterem ergab keine Schmelzpunkts-Depression. Auch alle anderen Eigenschaften der von uns aus dem Acetyl-indolizin erhaltenen Verbindung lassen keinen Zweifel zu, daß die beiden Substanzen identisch sind.

166. A. E. Tschitschibabin und M. N. Schtschukina: Über die Einwirkung von Ammoniak auf den Monobrom-acetaldehyd und die Darstellung des Pyrazins aus letzterem.

(Eiugegangen am 22. Februar 1929.)

Nachdem der Monobrom-acetaldehyd, dank den Arbeiten von A. Stepanow, N. Preobrashensky und M. Schtschukina¹⁾, verhältnismäßig leicht zugänglich geworden ist, war es von einem gewissen Interesse, einige seiner Reaktionen näher zu untersuchen. Uns interessierte vor allem die Einwirkung von Ammoniak auf ihn, im besonderen die Darstellung des Amino-acetaldehyds und weiterhin des Pyrazins, welches bis jetzt eine ziemlich schwer zugängliche Substanz ist.

Einige Versuche zur direkten Synthese des Pyrazins aus dem Brom-acetaldehyd nach der Gleichung:



gaben wenig befriedigende Resultate. Beim Erwärmen des Brom-acetaldehyds mit alkoholischen Lösungen von Ammoniak in Einschmelzröhren wurden nur sehr unbedeutende Mengen Pyrazin erhalten, während sich im wesentlichen unlösliche Harze bildeten. Deshalb haben wir für die Synthese Produkte angewandt, die aus dem Brom-acetaldehyd beim Austausch des Broms gegen die Aminogruppe entstehen (vgl. unten) und diese Kondens-

¹⁾ B. 58, 1718 [1925], 59, 2533 [1926].

Veränderlichkeit einer weiteren Reinigung unzugänglich erwies. In den meisten Fällen besaß das Produkt jedoch eine Zusammensetzung, die sehr gut mit der Formel $[\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CH}:\text{NH}]_3, 3\text{HBr}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ (II) übereinstimmte. In wenigen Fällen näherte sich die Zusammensetzung der Formel $[\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CH}:\text{NH}]_3, 3\text{HBr}$.

Wenn das Durchleiten des Ammoniaks durch ätherische Lösungen des Brom-acetaldehyds längere Zeit unter Abkühlen fortgeführt wird, so bildet sich ein dickes, durchsichtiges Öl. Nach dem Aufhören des Ammoniakstroms und Erhöhen der Temperatur beginnt das Öl unter Ammoniak-Entwicklung gewissermaßen zu sieden, und dann krystallisiert es allmählich unter Bildung des oben erwähnten Produktes II.

Als Beweis dafür, daß die gebildeten Produkte Amino-acetaldehyd-Derivate sind, läßt sich die Bildung von Glyoxal-phenylosazon³⁾ aus ihnen bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin anführen.

Die Bildung von Amino-acetaldehyd-Derivaten zeigt, daß im monomolekularen Brom-acetaldehyd das Brom viel beweglicher ist, als in seinen Acetalen und in seinen Polymeren.

Beschreibung der Versuche.

Der Monobrom-acetaldehyd wurde durch Zersetzen des Dibrom-paraldehyds im Kohlendioxyd-Strom und nachfolgendes mehrmaliges Fraktionieren erhalten; er siedete bei 103—104°.

Tribrom-trimethyl-hexahydro-triazin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Br}_3$ (I).

Als durch eine Lösung von 7 g Brom-acetaldehyd in trockenem Benzol ebenfalls trocknes Ammoniak bei 10—15° durchgeleitet wurde, bildete sich zunächst ein weißer Niederschlag, welcher sich später in einen weißen Sirup umwandelte, der sich allmählich dunkel färbte. Nach 2-stdg. Durchleiten des Ammoniaks und 8-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde Wasser zugegossen, in welchem sich die Sirup-Schicht auflöste. Die Benzol-Schicht wurde dann mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum blieben ungefärbte Krystalle (1.2 g) zurück. Bei ihrem Umlösen aus trockenem Äther wurden glänzende, blättrige, geruchlose Krystalle erhalten, die beim Erwärmen auf 100° sich heftig unter Bildung eines schwarzen Harzes zersetzten.

0.0717 g Sbst.: 0.1100 g AgBr. — 0.1211 g Sbst.: 0.1863 g AgBr. — 0.0814 g Sbst.: 8.55 ccm N (13.5°, 736 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Br}_3$. Ber. N 11.48, Br 65.54. Gef. N 11.92, Br 65.29, 65.47.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.0557, 0.1443 g Sbst. in 15.495 g Benzol: Schmelzpunkts-Depression 0.051°, 0.136°.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Br}_3$. Ber. Mol.-Gew. 366. Gef. Mol.-Gew. 352.4, 342.4.

Die Substanz ist in Alkohol fast unlöslich, wenig löslich in Benzol und Äther, noch weniger in Petroläther. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Entwicklung von Ammoniak und Brom-acetaldehyd. Durch verd. Säuren wird sie in der Kälte unter Bildung von Brom-acetaldehyd zerlegt. Ammoniakalische Silberoxyd-Lösung wird in der Kälte nur bei anhaltendem Stehen merklich reduziert;

³⁾ E. Fischer, B. 26, 95r [1893].

beim Kochen bildet sich schnell ein Silberspiegel. Nach dem Versetzen mit verd. Mineralsäuren reduziert die Lösung ammoniakalisches Silberoxyd schon in der Kälte rasch.

Beim Aufbewahren werden die glänzenden Krystalle matt, dann gelb, und in $1\frac{1}{2}$ —2 Monaten verwandeln sie sich in ein braunes Pulver.

Die schwere Beweglichkeit des Broms in der Verbindung ist aus dem folgenden Versuch ersichtlich: 0.5 g Substanz wurden in absolut-ätherischer Lösung bei Temperaturen von -5° bis $+20^{\circ}$ 5 Stdn. mit Ammoniak behandelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum wurde die gesamte Menge der Substanz in unverändertem Zustand zurück erhalten.

Es ist interessant, daß in ätherischen Lösungen die Bildung des Tribrom-triäthylidenimins niemals nachgewiesen werden konnte, obschon die Reaktion unter denselben Bedingungen, wie in benzolischen Lösungen ausgeführt wurde. In Petroläther bildet sich eine gewisse Menge dieser Substanz, doch wird sie in diesem Fall wegen ihrer geringen Löslichkeit in Form eines Niederschlages erhalten und kann nur schwer gereinigt werden.

Die wäßrigen Lösungen, die sich beim Versetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser bilden, enthalten Ammoniak-Derivate des Amino-acetaldehyds, wie ihre Reaktionen, und im besonderen die Darstellbarkeit von Glyoxalphenylosazon (vergl. unten) und von Pyrazin aus ihnen, zeigen.

Ammoniak-Derivate des Amino-acetaldehyds.

5 g Brom-acetaldehyd wurden in 100 ccm trockenem Äther mit ebenfalls trockenem Ammoniak in einem vor der Luft-Feuchtigkeit geschützten Apparat bei -10° bis -5° unter stetigem Umrühren behandelt. Die Lösung wird rasch trübe, und es scheiden sich an den Gefäßwandungen Krystalle aus; doch zerfließen diese nach 15—20 Min. zu Sirup-Tropfen, und bald sammelt sich dann auf dem Boden des Gefäßes ein schweres, bewegliches Öl an. Im Laufe einer Stunde waren alle Krystalle verschwunden. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. wurde der Äther abgegossen und mehrmals durch frischen ersetzt, wobei das Öl, gewissermaßen siedend, Ammoniak entwickelte und dann zu einer weißen Masse krystallisierte. Die Krystalle wurden unter dem Äther zu einem Pulver zerrieben, vielfach mit Äther gewaschen und in einem Vakuum-Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet. So wurden 5.3 g eines gelblichen Pulvers erhalten. Der Versuch wurde vielfach wiederholt.

0.1630 g Sbst.: 0.2028 g AgBr. — 0.2408 g Sbst.: 0.3053 g AgBr. — 0.1754 g Sbst.: 32.2 ccm N (11° , 758 mm). — 0.1006 g Sbst.: 27.5 ccm N (10° , 760 mm). — 0.1507 g Sbst.: 18.6 ccm N (16° , 756 mm). — 0.1677 g Sbst.: 0.0977 g CO_2 , 0.0881 g H_2O .

$[\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}:\text{NH}]_3, 3\text{HBr}$. Ber. C 17.27, H 5.07, N 20.14, Br 57.52.

$[\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}:\text{NH}]_3, 3\text{HBr}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 15.92, H 6.01, N 21.59, Br 53.07.

Gef. C 15.93, H 5.80, N 21.73, 21.65, 21.22, Br 52.95, 53.97.

Bei einem Versuch, die bei kurzem Einleiten des Ammoniaks ursprünglich ausfallenden Krystalle durch Filtrieren im trocknen Wasserstoffstrom abzutrennen, veränderte sich die Substanz augenscheinlich, und das abfiltrierte und mit Äther gewaschene Pulver besaß schon alle Eigenschaften des oben beschriebenen Produktes. Auch eine Brom-Bestimmung durch Titrieren nach Volhard gab den obigen naheliegende Resultate.

0.1113 g Sbst.: 7.43 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.1426 g Sbst.: 9.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .
Gef. Br 53.37, 52.99.

Wenn aber die ursprünglichen weißen Krystalle rasch aus der ätherischen Mutterlauge herausgenommen werden, so zerfließen sie schnell an der Luft, werden dunkel, blähen sich unter Entwicklung von Ammoniak auf und verwandeln sich schließlich in ein sprödes, schwarzes Harz.

Die auf die oben beschriebene Weise erhaltenen gelblichen Krystalle lösen sich in Wasser unter Temperatur-Erniedrigung. Die ungefärbten Lösungen werden beim Stehen dunkel und verwandeln sich im Laufe von 2–3 Tagen in eine Gallerte. Beim Erwärmen, anfangend von 50°, wird die Substanz allmählich dunkel, und dann verwandelt sie sich in eine feste, schwarze Masse. Auch beim Aufbewahren werden die Krystalle allmählich dunkel und verlieren ihre Löslichkeit in Wasser. In organischen Lösungsmitteln sind sie in der Kälte unlöslich, und beim Erwärmen mit ihnen werden sie schwarz.

Wäßrige Lösungen der frisch dargestellten Substanz haben eine schwach alkalische Reaktion; beim Ansäuern färben sich die Lösungen stark dunkel, ebenso beim Zusatz von Alkalien. Sie reduzieren ammoniakalische Silberoxyd- und Fehlingsche Lösung. Alle diese Eigenschaften, wie auch die Bildung des Glyoxal-phenylosazons mit Phenyl-hydrazin und die Überführbarkeit in Pyrazin beweisen, daß die Lösungen Salze des Amino-acetaldehyds enthalten.

Darstellung von Glyoxal-phenylosazon: 2.1 g Substanz wurden in wäßriger Lösung nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure angesäuert, darn mit Natriumacetat bis zu neutraler Reaktion auf Kongo versetzt und mit 4 g Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung vermischt. Nach 3-tägigem Erwärmen auf 50° wurden als Niederschlag gelbe Krystalle erhalten, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen ungefähr 2 g wogen. Aus Wasser umkrystallisiert, schmolzen sie bei 176°. Eine gemischte Probe mit dem aus Glyoxal-Bisulfit dargestellten Phenylosazon ergab keine Schmelzpunkts-Depression.

Darstellung des Pyrazins.

Durch eine Lösung von 5.82 g Brom-acetaldehyd in absol. Äther wurde trocknes Ammoniak $\frac{1}{2}$ Stde. bei -10° bis -5° unter starkem Umschütteln in einem vor der Luft-Feuchtigkeit geschützten Apparat durchgeleitet. Auf dem Boden des Gefäßes hatte sich dann eine Schicht von ungefärbtem Öl gebildet. Nach dem Aufhören des Ammoniak-Stroms und nach 2-stdg. Umschütteln wurde tropfenweise eine Lösung von konz. Schwefelsäure in 100 ccm Äther zugesetzt; hierbei bildete sich ein klebriger, weißer Niederschlag. Nach 1 Stde. wurden dann tropfenweise unter starker Kühlung 100 ccm Eiswasser zugefügt, wobei der Niederschlag sich auflöste. Die wäßrige, bald braun werdende Schicht wurde möglichst rasch von der ätherischen Schicht getrennt und unter Kühlung schnell mit 75 g Ätzkalilauge und 150 ccm 5-proz. Quecksilber-Lösung vermischt; hiernach beginnt alsbald die Ausscheidung von metallischem Quecksilber.

Bei der Wasserdampf-Destillation wurden etwa 500 g Destillat aufgesammelt, welches nach dem Abfiltrieren des mit überdestillierten metallischen Quecksilbers und nach vorsichtigem Neutralisieren mit verd. Salzsäure nochmals der Wasserdampf-Destillation unterworfen wurde. Dabei wurden 6 Portionen von je 100 ccm gesammelt. Die ersten 3–4 Portionen gaben mit Sublimat-Lösung reichliche Niederschläge der Pyrazin-Queck-

silberverbindung, die letzten Portionen dagegen nur noch Spuren. Im ganzen wurden 1.3 g Quecksilberverbindung ($\text{HgCl}_2, \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), d. h. annähernd 15.5% der Theorie, erhalten.

Die Quecksilberverbindung stellt glänzende weiße Nadeln dar, die bei $271-272^0$ unt. Zers. schmelzen⁴⁾. Durch Einwirkung von starker Ätzalkali-Lösung, Wasserdampf-Destillation, Aussalzen mit Pottasche und Extrahieren mit Äther wurde aus ihr krystallinisches Pyrazin vom Schmp. 57^0 erhalten.

167. Per Ekwall und Wilhelm Mylius: Über saure Natriumsalze der Palmitinsäure.

(Eingegangen am 18. Januar 1929.)

Durch die von Mc Bain¹⁾ ausgeführte Synthese von saurem Kaliumoleat (1 K.Ol:1 H.Ol) ist wohl zum erstenmal ein saures Alkalisalz einer hochmolekularen Fettsäure mit Sicherheit in reiner Form hergestellt worden. Dadurch ist endgültig erwiesen, daß sog. saure Seifen bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung existieren können. Durch Mc Bains Synthese war aber noch nicht bewiesen, daß diejenigen sauren Seifen, deren Vorkommen in wäßrigen Lösungen der Alkalisalze hochmolekularer Fettsäuren schon Chevreul²⁾ nachgewiesen hat, stöchiometrisch wohldefinierte Verbindungen sind. Kraffts³⁾ Analysen der aus wäßrigen Seifen-Lösungen abgetrennten Substanzen sind in dieser Hinsicht nicht ganz beweisend. Teils hat er die Lösungen und die Niederschläge während der Filtration gegen die Kohlensäure der Luft nicht genügend geschützt, teils sind die von ihm untersuchten Niederschläge sehr oft in Lösungen entstanden, welche an neutraler Seife übersättigt gewesen sind. Auf indirektem Wege aber (z. B. durch Bestimmung derjenigen Veränderungen, die einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Seifen-Lösungen beim Zusatz von Fettsäure im Überschuß unterliegen oder durch Bestimmung von Verteilungszahlen) sind einige Forscher⁴⁾ zu der Auffassung gelangt, daß die in wäßrigen Lösungen durch Hydrolyse entstandenen sauren Seifen eine bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung besitzen können. Andere Forscher⁵⁾ wieder scheinen dies zu bezweifeln. Um diese Frage zu entscheiden, hat der eine von uns⁶⁾ vor kurzer Zeit die Zusammensetzung des krystallinen Niederschlages von neuem untersucht, der in gewissen wäßrigen Natriumpalmitat-Lösungen bei Zimmer-Temperatur entsteht.

Frühere Untersuchungen⁷⁾ haben gezeigt, daß, wenn mehr als 0.002 Äquivalente Natriumpalmitat in 1 l Wasser aufgelöst werden, ein Teil davon

⁴⁾ vergl. Stoehr, Journ. prakt. Chem. [2] **51**, 458 [1895]; Wolff, B. **26**, 721 [1893].

¹⁾ J. W. Mc Bain und A. Stewart, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1392.

²⁾ M. E. Chevreul, Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, S. 34, 53, 408 [Paris 1823]. ³⁾ F. Krafft und A. Stern, B. **27**, 1751, 1754 [1894].

⁴⁾ J. W. Mc Bain, M. Taylor und M. E. Laing, Journ. chem. Soc. London **1922**, 621. — J. W. Mc Bain und M. Eaton, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2175. — P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis. Mathemat. et Physica IV, **6**, 65 [1927].

⁵⁾ P. A. Thiessen in Zsigmondy, Kolloidchemie, II. Teil, S. 172 [V. Aufl., Leipzig 1927].

⁶⁾ P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis, Mathematica et Physica VI, **2**, 8 [1928].

⁷⁾ A. Reyhler, Kolloid.-Ztschr. **12**, 277 [1913]; P. Ekwall, loc. cit. IV, **6**, 45, 54, 158, 168.