

541. Albert Baur-Thurgau und A. Bischler:
Ueber Aldehyd-Moschus.

(Eingegangen am 15. December.)

Wie in diesen Berichten 31, 1346 angegeben, liefert die Butylxylylglyoxylsäure nach der Methode von Bouveault in guter Ausbeute den entsprechenden Aldehyd, $(C_4H_9)(CH_3)_2C_8H_2 \cdot CHO$. Man erhitzt gleiche Theile Glyoxylsäure mit Paratoluidin während einiger Stunden auf $160-170^\circ$, giebt die Schmelze in 8 Theile Schwefelsäure von 50 pCt. und kocht während 2 Stunden am Rückflusskühler. Der Aldehyd wird mit Wasserdampf abgetrieben und ist sofort rein, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, aus Aether in grossen Tafeln vom Schmp. 60° , schwach aromatisch riechend.

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.10, H 9.21.

Gef. » 81.74, » 9.70.

Derselbe kann noch in der Weise dargestellt werden, dass man die Butylxylylglyoxylsäure auf $220-280^\circ$ so lange erhitzt, als sich noch Kohlensäure entwickelt. Abtreiben mit Wasserdampf ergiebt den Aldehyd in ziemlich guter Ausbeute.

Dessen Oxim wird leicht durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda erhalten; weisse Blättchen aus verdünntem Alkohol vom Schmp. $97-98^\circ$.

$C_{13}H_{19}NO$. Ber. N 6.86. Gef. 7.09.

Die Nitrirung des Aldehyds verläuft glatt bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure bei 0° .

Ein Theil Aldehyd, in 10 Theile Salpetersäure von 95 pCt. eingetragen, liefert ein Mononitroproduct; schwach gelbe, geruchlose Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 66° .

$C_{13}H_{17}NO_3$. Ber. N 5.95. Gef. N 6.02.

Bei Anwendung von 100-proc. Salpetersäure erhält man hingegen das Dinitroproduct, den Aldehyd-Moschus¹⁾. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, aus Ligroin in tafelförmigen, schwach gelben Krystallen vom Schmp. 112° .

$C_{13}H_{16}N_2O_5$. Ber. N 10.00, C 55.71, H 5.71.

Gef. » 10.01, » 55.94, » 5.99.

Aldehyd-Moschus bildet zwei Oxime, welche durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol getrennt werden können; das in Alkohol etwas leichter lösliche schmilzt bei $138-139^\circ$ und bildet ein schwach lichtempfindliches, kleinkristallinisches Pulver.

$C_{13}H_{17}N_3O_5$. Ber. N 14.23. Gef. N 14.47.

¹⁾ D. R.-P. No. 94019 der Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse.

Das zweite Oxim ist etwas schwerer löslich in Alkohol und bildet sehr lichtempfindliche, weisse, blättchenförmige Krystalle vom Schmp. 171°. Gef. N 14.31. Beide Oxime sind geruchlos.

Aldehyd-Moschus geht leicht Condensationen ein, z. B. bildet sich bei Gegenwart von Natrium-Methylat mit Nitromethan ein Product vom Schmp. 206°.

$C_{14}H_{17}N_3O_6$. Ber. N 13.00. Gef. N 13.00.

Phosphorpentachlorid wirkt nicht ein.

Die Lösung, in Acetanhydrid mit einem Tropfen Schwefelsäure zersetzt, giebt das gesuchte Diacetylproduct. Schmp. 147°.

$C_{17}H_{28}N_2O_6$. Ber. N 7.90, C 57.62, H 7.34.

Gef. » 7.98, » 58.09, » 7.67.

Der Butylxylylaldehyd selbst bildet ebenfalls ein Diacetylproduct vom Schmp. 87°, das sich leicht nitriren lässt und dabei das vorerwähnte Nitroproduct vom Schmp. 147° bildet. Aus dem weiteren Verhalten desselben ist noch erwähnenswerth, dass er weder nach Perkin, noch nach Knoevenagel Zimmtsäurederivate bildet. Phosphorpentachlorid giebt damit ein gelbes Product von complicirter Zusammensetzung. Was die Darstellung des Aldehyds nach Bouveault anbetrifft, so ist es von Vortheil, Paratoluidin zu verwenden. Anilin liefert geringe Ausbeuten an Aldehyd und grosse Mengen von basischen Nebenproducten, die wahrscheinlich Diamidotriphenylmethanderivate sind. Bei Anwendung von Paratoluidin beträgt die Ausbeute etwa 50 pCt. der Theorie und als Nebenproduct bildet sich ein braunes Harz, aus welchem sich schliesslich mittels Alkohol ein schöner Körper in derben, schwach gelblichen Krystallen erhalten liess, der die Zusammensetzung $C_{26}H_{36}O$ hat.

Ber. C 85.71, H 9.88.

Gef. » 85.83, » 9.91.

Die Bildung dieses Körpers kann man sich so erklären, dass man eine Umwandlung des Aldehyds zu Alkohol annimmt, worauf Condensation zu einem Product von der Formel: $BX \cdot CH \cdot C(OH) \cdot BX$ erfolgte, worin $BX =$ Butylxylyl. Bei dieser Umwandlung musste sich auch die bekannte Butylxylylcabronsäure vom Schmp. 168° (diese Berichte 31, 1346) bilden, welche zu isoliren jedoch versäumt wurde.

Mülhausen i. E., December 1899.