

Tetramethyldinitroazoxymethan wird durch Aluminiumamalgam und feuchten Aether bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, ebensowenig durch Natriumamalgam und Alkohol.

Wird es in Eisessiglösung bis zum Erlahmen der Selbsterwärmung mit Zinkstaub reducirt, so erhält man aus dem mit wenig Wasser versetzten und mit Pottasche gesättigten Filtrate durch Ausziehen mit Aether und Eindunsten Acetoxim, das durch Schmelzpunkt, Geruch, Löslichkeit etc. identificirbar war.

Concentrirtes Kali lässt den Azoxykörper, selbst beim Erwärmen, unverändert, desgleichen heisse rauchende Salpetersäure, aus welcher er sogar umkrystallisirt werden kann. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn unter Gasentwicklung, concentrirte Salzsäure, sowie Brom wirken erst gegen 150° , dann aber unter Verkohlungen, ein. Bei 25 mm Druck destillirt er bei etwa 100° unter geringer Zersetzung. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke tritt bei etwa 130° in der Regel plötzliche Zersetzung ein, und unter Entbindung von Stickoxyd destillirt ein stechend riechendes Oel über, das kein secundäres Nitropropan enthält, wegen seiner geringen Menge aber nicht näher untersucht werden konnte.

297. A. Wohl: Ueber Amidoacetale und Amidoaldehyde.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 12. Juni 1901.)

Ueber das erste primäre Amidoacetal, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, habe ich¹⁾ vor einer Reihe von Jahren kurz berichtet. Dieselbe und die entsprechende secundäre Base hat einige Zeit darauf L. Wolff²⁾ beschrieben. Derivate, die sich bei der Behandlung mit Säuren zu ringförmigen Verbindungen condensiren, sind von A. Wohl und W. Marckwald³⁾, später mehrfach auch von anderen Autoren untersucht worden. Bei der Base selbst hatte sich wegen der ungemeinen Zersetzlichkeit des entstehenden Productes eine glatte, hydrolytische Spaltung durch verdünnte Säuren nicht erzielen lassen. Hier gelangte E. Fischer⁴⁾ durch Anwendung von rauchender Salzsäure zu einem alkoholfreien, salzsauren Salz von starkem Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, das in alkoholischer Lösung ein Platinchloriddoppelsalz des Amidoaldehyds mit 2 Molekülen Alkohol lieferte. Beim Benzoylamidoacetal führte ihn die Spaltung mit rauchender Salzsäure

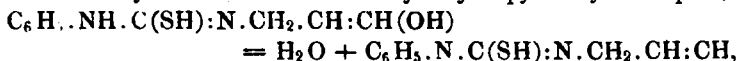
¹⁾ Diese Berichte 21, 616 [1888]. ²⁾ Diese Berichte 21, 1481 [1888].

³⁾ Diese Berichte 22, 568 u. 1353 [1889].

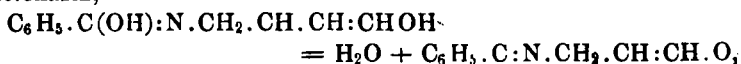
⁴⁾ Diese Berichte 25, 92 ff. 1892].

zum Aldehyd der Hippursäure¹⁾. Nach derselben Methode untersuchte auf E. Fischer's Veranlassung J. Kraus²⁾ das homologe α -Amidopropionacetal. β -Amidoacetale bzw. Aldehyde und noch höhere Glieder dieser Körperklasse sind bisher nicht bekannt geworden. Die von Wolffenstein entdeckten Oxydationsproducte des Piperidins, der sog. δ -Amidovaleraldehyd und seine Homologen sind durch neuere Arbeiten desselben Autors³⁾ unzweifelhaft als am Stickstoff oxydirte Piperidinderivate gekennzeichnet worden, und die Beibehaltung der Amidoaldehydformel als Nebenform würde eine bisher unbekannte Art von Tautomerie unter Sauerstoffverschiebung darstellen.

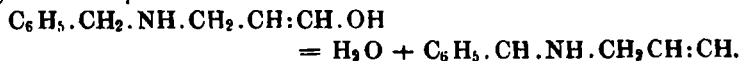
In der oben erwähnten Mittheilung über Amidoacetale (l. c.) hatte ich angegeben, dass ebenso wie das Chloracetal, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, auch das β -Chlorpropionacetal, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, das Halogen leicht gegen die primäre Amidogruppe austausche. Die damals nicht weiter verfolgte Untersuchung des β -Amidopropionacetals ist nunmehr in Gemeinschaft mit Hrn. stud. M. Wohlberg wieder aufgenommen worden. Es hat sich gezeigt, dass die hydrolytische Spaltung dieser Base auch in verdünnter wässriger Lösung glatt durchgeführt werden kann; so wurde ein krystallisirtes, saures, oxalsaures Salz des freien β -Amidoaldehyds und ein wasser- und alkohol-freies Platinchloriddoppelsalz derselben Base erhalten; zu Letzterem konnten wir auch durch Spaltung mit rauchender Salzsäure nach E. Fischer's Vorschrift gelangen. Bei den bisher untersuchten Derivaten des β -Amidopropionacetals tritt bei der hydrolytischen Spaltung auch in Fällen, in denen bei α -Amidoacetalen die freie Aldehydgruppe erhalten bleibt, Condensation ein, da ja eine CH_2 -Gruppe mehr für den Ringschluss zur Verfügung steht. Es liefert der Phenylthioharnstoff ein Phenyldihydropyrimidylmercaptan,



die Benzoylverbindung ein Condensationsproduct, das als Phenylmetoxazin,



die Benzylverbindung eine Verbindung, die als ein Phenyldihydropyrrol anzusprechen ist.



¹⁾ E. Fischer, *diese Berichte* 26, 464 [1893].

²⁾ Inaug.-Dissert., Berlin 1895.

³⁾ Maass und Wolffenstein, *diese Berichte* 31, 2587 [1898].

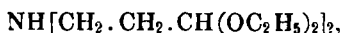
Zu einem primären γ -Amidoacetal bin ich mit Hrn. stud. Schäfer auf folgendem Wege gelangt: das β -Chlorpropionacetal tauscht bei andauerndem Erhitzen mit Cyaukalium in Glycerin Alkohol-Lösung ziemlich glatt das Chlor gegen die Cyangruppe aus, und das so entstandene β -Cyanpropionacetal geht, nach Ladenburg's Methode mit Natrium und Alkohol reducirt, in das γ -Amidobutyriacetal über.

Es soll versucht werden, von diesem aus durch Umlagerung des Isonitrils in das Nitril¹⁾ und Reduction des Letzteren auch zum δ -Amidovaleriacetal zu gelangen.

I. Ueber den β -Amidopropionaldehyd (gemeinschaftlich mit M. Wohlberg).

β -Amido-propionaldehyd-diäthylacetal
 $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

1 Theil β -Chlorpropionacetal²⁾ wird mit dem zehnfachen Volumen in der Kälte gesättigtem alkoholischem Ammoniak ca. acht Stunden im eisernen Autoclaven erhitzt bei einer Oelbadtemperatur von 115—118°; andauerndes Erhitzen oberhalb 120° führt in der Hauptsache zu dunkelgefärbten Zersetzungsproducten. Der Alkohol wird aus dem Wasserbade verdampft, der schwach braun gefärbte Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Pottasche gesättigt und nach dem Abheben die ausgeschiedene Base mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit der Hauptmenge der Base vereinigt, bei Zimmertemperatur ca. 12 Stunden über frisch geglühter Pottasche getrocknet und nach dem Abdampfen des Aethers der Rückstand mittels eines Dreikugelrohrs in vacuo fractionirt; die Hauptmenge geht bei 18 mm Druck um 80° über. Der Vorlauf liefert bei wiederholtem Fractioniren noch eine kleine Menge reiner Base; der Nachlauf enthält nicht unbeträchtliche Mengen der secundären Base



über die später berichtet werden soll.

Das β -Amido-propionacetal ist eine farblose, klare, schwer bewegliche, basisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.9359 bei 17°; Sdp. 80° (corr.) bei 18 mm Druck; die Base ist leicht mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Essigester, Petroläther, Benzol und Aceton.

0.1606 g Sbst.: 13.65 ccm N (16°, 742 mm). — 0.1834 g Sbst.: 0.3824 g CO_2 , 0.1944 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 57.14, H 11.56, N 9.52.

Gef. » 56.87, » 11.78, » 9.66.

¹⁾ Vergl. Nef, Ann. d. Chem. 280, 291.

²⁾ Diese Berichte 33, 2761 [1900].

β -Amidopropionaldehyd.

10 g Oxalsäure wurden in 110 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung allmählich 10 g der Amidoacetalbase zugefügt. Hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit ein wenig. Sie wird 36 Stunden bei Zimmertemperatur belassen und dann im Vacuum aus einem Wasserbade bei 30—35° eingedampft, wobei sich zuletzt meist schon Krystalle abscheiden. Bleibt die sofortige Krystallisation aus, so tritt dieselbe doch auch ohne Anrühren ein, wenn der erhaltene Syrup, mit wenig Wasser versetzt, einen Tag im Eisschrank und 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehen bleibt. Die Krystalle werden durch Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol und Aether von der Mutterlauge befreit. Um dieselben umzukrystallisiren, löst man sie in wenig Wasser; diese Lösung, mit einem Gemisch von 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether bis zur milchigen Trübung versetzt, scheidet nach etwa halbstündigem Stehen in der Kältemischung und zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wiederum schöne weisse Krystalle des reinen Salzes ab; die wässrige Lösung darf nicht ganz concentrirt sein und nicht zu rasch und zu lange unterkühlt werden, weil sonst die Abscheidung des Salzes als amorphe Gallerte erfolgt. Ebenso wie die wässrige Lösung beim Umkrystallisiren, wird die Mutterlauge von der ersten Krystallisation behandelt. Es werden aus derselben noch beträchtliche Mengen an Krystallen erhalten.

Nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Aether und 24-stündigem Trocknen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zeigen die Krystalle die Zusammensetzung eines einfachsauren oxalsauren Salzes des Amidoaldehyds mit einem Mol. Krystallwasser $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO})\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

0.1676 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 748 mm). — 0.1801 g Sbst.: 0.2204 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 33.19, H 6.07, N 7.73.

Gef. » 33.37, » 5.77, » 7.85.

Durch Trocknen über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum bei 40° bis zur Gewichtsconstanz wird das krystallwasserfreie, saure oxalsäure Salz des β -Amidopropionaldehyds erhalten.

0.1490 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1702 g Sbst.: 0.2274 g CO_2 , 0.0898 g H_2O ; Oxalsäurebestimmung: 0.1360 g Sbst.: 0.0469 g CaO .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 36.81, H 5.52, N 8.59, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 54.94.

Gef. » 36.44, » 5.86, » 8.77, » 54.80.

Der saure oxalsäure Amidoaldehyd ist in Wasser löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, Schmp. 98°; die Lösung reducirt, wie zu erwarten war, nicht die Fehling'sche Flüssigkeit, wohl aber ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Bei der ungemeinen Zersetzlichkeit der Amidoaldehydsalze in der Wärme ist es, um einen kräftigen Silberspiegel zu erhalten, nothwendig, im Anfang

einige Minuten sehr gelinde zu erwärmen; nur so wird die reducirende Wirkung des Aldehyds ausgenutzt, während sonst Condensation vor der Einwirkung auf das Silberoxyd erfolgt.

Bei Beachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregel wird die charakteristische Aldehydreaction sehr scharf sowohl von dem krystallwasserhaltigen wie von dem bei 40° getrockneten Oxalat gegeben; sie bleibt aus, sobald das trockne Salz oder die wässrige Lösung einige Zeit höher erwärmt wurden.

Wird die Lösung alkalisch gemacht, so scheidet sich allmählich ein flockiger amorpher Niederschlag ab; versucht man die schwach alkalische Lösung unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum zu destilliren, so ist im Destillat Ammoniak als Platinsalmiak nachzuweisen, ein Beweis, dass weitgreifende Zersetzung eingetreten ist. Auch ein Versuch, aus dem wasserfreien Oxalat die Base durch überschüssiges Chinolin in Freiheit zu setzen, hat nicht zum Ziele geführt.

Spaltung des Acetals durch concentrirte Salzsäure.

5g der Base wurden unter genauer Einhaltung der von E. Fischer (l. c.) für das α -Amidoacetal gegebenen Vorschrift in Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 eingetragen und die Flüssigkeit nach fünfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur aus einem nicht über 40° erwärmten Wasserbade in vacuo eingedampft. Der zurückbleibende, schwach bräunlich gefärbte Syrup des salzsauren Salzes reducirt Silberlösung. Durch Zusatz von 10-procentiger wässriger Platinchloridlösung und überschüssigem absolutem Alkohol scheidet sich das

Platinchloriddoppelsalz des β -Aminopropionaldehyds,
 $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO})_2 \text{H}_2 \text{PtCl}_6$,

in Krystallen ab.

Das Platinsalz wurde zur Reinigung zweimal aus wenig Wasser mit absolutem Alkohol gefällt; beim zweiten Male nach zweistündigem Stehen abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz ist in Wasser leicht, in den üblichen organischen Solventien unlöslich und enthält weder Krystallwasser noch Krystallalkohol; beim höheren Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

0.1258 g Sbst.: 0.0436 g Pt. — 0.1834 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1959 g Sbst.: 0.0944 g CO₂, 0.0528 g H₂O.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{PtCl}_6$ Ber. C 12.95, H 2.88, N 5.04, Pt 35.07.

Gef. » 13.14, » 2.98, » 5.21, » 34.80.

Dasselbe Platinsalz wird erhalten, wenn man die concentrirte Lösung des Oxalats mit etwas Salzsäure, Platinchloridlösung und absolutem Alkohol versetzt.

0.2988 g Sbst.: 0.1038 g Pt.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{PtCl}_6$ Ber. Pt 35.07. Gef. Pt 34.74.

Phenylthioharnstoff-propionaldehyd-diäthylacetal,
 $C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.CH_2.CH(O.C_2H_5)_2$.

Phenylsenföl wird mit dem 10-fachen Volumen absoluten Aethers gemischt und zu diesem Gemisch die berechnete Menge Amidoacetal langsam zugetropft, da die Reaction unter starker Wärmeentwicklung verläuft. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether rein sind und, im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet, direct zur Analyse verwendet werden können. Schmp. 85° (corr.); die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, absolutem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Petroläther. Bei längerem Stehen an der Luft färbt sie sich schwach gelb.

0.1532 g Sbst.: 0.3330 g CO_2 , 0.1084 g H_2O . — 0.1494 g Sbst.: 13.1 ccm N (15° , 760 mm).

$C_{14}H_{22}O_2N_2S$. Ber. C 59.57, H 7.80, N 9.93.
 Gef. » 59.29, » 7.86, » 10.04.

Phenyl-dihydro-pyrimidyl-mercaptan,
 $C_6H_5.N.C(SH):N.CH_2.CH:CH$.

5 g Phenylthioharnstoffacetal werden fein zerrieben und in kleinen Mengen unter guter Kühlung in 30 ccm rauchende Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) eingetragen. Wenn die Substanz vollständig gelöst ist, lässt man die klare Flüssigkeit bei Zimmertemperatur 5 Stdn. stehen und dampft im Vacuum bis fast zur Trockne ein; die zurückbleibende zähe Masse, in wenig heissem Wasser gelöst, erstarrt beim Stehen und schneller beim Anreiben zu farblosen Krystallen.

Nach 2–3-maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist das Product rein und schmilzt bei 151° . Zur Analyse wurde es im Vacuumexsiccator und hierauf 1 Std. bei 100° getrocknet.

Die Substanz ist löslich in alkalischen Flüssigkeiten und durch Säuren wieder fällbar, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Aceton, Alkohol und Essigester, schwer löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Benzol. Sie reducirt nicht die ammoniakalische Silberlösung, ist also ein Condensationsproduct, und zwar, wie die Analyse zeigt, unter Austritt von 1 Mol. Wasser aus dem Thioharnstoffaldehyd entstanden. Die Substanz bildet zwar eine Verbindung mit Platinchlorid, zeigt aber sonst einen ausgesprochenen Säurecharakter, sodass das Hydroxyl der Vinylform des Aldehyds nicht mit dem Wasserstoff der SH-Gruppe ausgetreten ist, sondern mit dem Wasserstoff der :NH-Gruppe und demnach ein Mercaptan vorliegt.

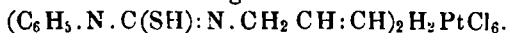
0.1734 g Sbst.: 0.3990 g CO_2 , 0.0882 g H_2O . — 0.1504 g Sbst.: 18.7 ccm N (15° , 748 mm).

$C_{10}H_{10}N_2S$. Ber. C 631.8, H 5.36, N 14.72.
 Gef. » 62.81, » 5.65, » 14.49.

Die Substanz hinterlässt schwer verbrennbare Kohle und muss deshalb, mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischt, verbrannt werden.

Platinsalz des Phenyl-dihydro-pyrimidyl-mercaptans.

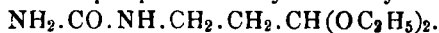
Aus der wässrigen Lösung durch Platinchlorid gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigte das Salz bei einer Platinbestimmung die Zusammensetzung



0.1692 g Sbst.: 0.0416 g Pt.

$C_{20}H_{22}N_4S_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.68. Gef. Pt 24.59.

Harnstoff-propionaldehyd-diäthylacetal,



10 g Amidoacetal werden im 5-fachen Volumen Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, mit einem Tropfen Alkali schwach alkalisch gemacht, mit einer Lösung von 6 g Kaliumcyanat in 25 ccm Wasser versetzt und in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird durch Aufnehmen in absolutem Alkohol von dem gebildeten Chlornatrium getrennt und auf dem Wasserbade zum Syrup verdampft. Nach kurzer Zeit, insbesondere beim Anreiben, beginnt derselbe zu krystallisiren und ist nach Verlauf von 12 Stdn. zu einem Krystallkuchen erstarrt. Zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, sind die Krystalle weiss, geruchlos und schmelzen bei 61° .

Sie sind etwas zerfliesslich, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Essigester, löslich in Aether und Petroläther und unlöslich in Benzol und Aceton.

0.15554 g Sbst.: 0.2864 g CO_2 , 0.133 g H_2O . — 0.1295 g Sbst.: 16.9 ccm N (17° , 750 mm).

$C_8H_{18}N_2O_3$. Ber. C 50.53, H 9.46, N 15.05.

Gef. » 50.27, » 9.59, » 14.98.

Das Harnstoffacetal wurde in soviel wässriger Oxalsäure (1:10) gelöst, dass auf 1 Mol. des Acetals 1 Mol. der Säure kam. Nach 36 Stdn. wurde die Lösung in vacuo eingedampft. Es hinterblieben an der Luft leicht zerfliessliche Krystalle, welche ammoniakalische Silberlösung nicht reducirten.

Ueber diese Substanz wird später berichtet werden.

Benzoyl- β -amido-propionaldehyd-diäthylacetal,



Zu 10 g Amidoacetal in einer Lösung von 3 g festem Aetznatron in 90 ccm Wasser werden unter guter Kühlung allmählich 10 g Benzoylchlorid hinzugefügt und eine $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt, wobei sich ein Oel ausscheidet. Das Oel wird vom Wasser getrennt, die wässrige Schicht mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung zu der

Hauptmenge hinzugefügt; der Aether wird verjagt, der Rückstand im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure 2 Tage getrocknet und direct analysirt, da die Substanz auch in vacuo nicht unzersetzt flüchtig ist. Das so erhaltene Product ist ein schwach gelber Syrup, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether.

0.1723 g Sbst.: 0.4240 g CO₂, 0.1278 g H₂O. — 0.1820 g Sbst.: 8.95 ccm N (16°, 751 mm).

C₁₄H₂₁O₃N. Ber. C 66.93, H 8.37, N 5.58.

Gef. » 67.19, » 8.24, » 5.6%.

Beim Erwärmen mit der zehnfachen Menge Normalschwefelsäure wurde nur Benzoesäure erhalten. Besser verlief die Spaltung mit wenig Oxalsäure.

Phenylmetoxazin, C₆H₅.C:N.CH₂.CH:CH.O.

5 g Oxalsäure werden in 55 ccm Wasser gelöst und mit 10 g Benzoylacetal etwa 10 Minuten geschüttelt, bis dasselbe in Lösung geht.

Man lässt 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtrirt, dampft im Vacuum ein und erhält so ein Gemisch von Krystallen und einer zähen Masse, die, in wenig absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, langsam krystallisirt. Schmp. 171° nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Substanz reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, Essigester und Benzol, leicht löslich in Aceton, Alkohol, Aether und Chloroform.

0.1676 g Sbst.: 12.9 ccm N (18°, 767 mm). — 0.1382 g Sbst.: 0.3846 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₁₀H₉ON. Ber. C 75.47, H 5.81, N 8.80.

Gef. » 75.35, » 6.05, » 8.96.

Die angenommene Art der Condensation, bei der sowohl die Aldehyd- als auch die Benzoyl-Gruppe in der Enolform reagiren, ist die einzige, die nach den vorliegenden Erfahrungen wahrscheinlich, bezw. begünstigt erscheint.

Acetyl-amido-propionaldehyd-diäthylacetal,

CH₃.CO.NH.CH₂.CH₂.CH(OC₂H₅)₂.

Zu 10 g Amidoacetal, in 20 ccm Wasser gelöst, werden festes entwässertes Natriumcarbonat und dann tropfenweise 15 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Die Reaction tritt unter Wärmeentwicklung ein, und es entweicht Kohlensäure. Das Gemisch wird unter erneuter Zugabe von Natriumcarbonat so lange geschüttelt, bis die saure Reaction verschwunden ist. Es scheidet sich ein Oel aus, das mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des Aethers 6 Stunden lang in vacuo über Phosphorsäureanhydrid bei 60° getrocknet wird; auf diese Weise bekommt man die Substanz als ganz reines, schwach gelb gefärbtes Oel, während beim Destilliren in vacuo Zersetzung eintritt.

Das Oel ist geruchlos, vom spec. Gew. 0.9937 bei 17°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester, unlöslich in Petroläther.

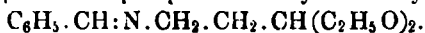
Zur Analyse muss das Oel im Platinschiffchen abgewogen und mit Kupferoxyd gemengt werden.

0.1700 g Subst.: 11.0 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1210 g Subst.: 0.2520 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

C₉H₁₉O₃N. Ber. C 57.14, H 10.05, N 7.41.

Gef. » 56.81, » 10.16, » 7.59.

Benzal-β-amido-propionaldehyd-diäthylacetal,

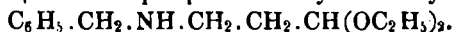


10 g Amidopropionacetal werden mit 7.5 g Benzaldehyd versetzt. Das Gemisch erwärmt sich und trübt sich unter Abscheidung von Wasser. Wenn es nicht mehr nach Benzaldehyd riecht, wird es mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und in vacuo fractionirt. Das so erhaltene Product ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, von schwach aromatischem Geruch. Spec. Gew. 0.9878 bei 17°. Es siedet bei 157° und 11 mm Druck. ist schwer mischbar mit Wasser, mischbar mit Chloroform, Benzol, Alkohol, Aether, Petroläther, Essigester und Aceton.

0.2032 g Subst.: 11.1 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₄H₂₁O₃N. Ber. N 5.96. Gef. N 6.32.

Benzyl-β-amido-propionaldehyd-diäthylacetal,



10 g Benzylamido-propionacetal werden nach der von E. Fischer für die Reduction des Benzylamidoacetals gegebenen Vorschrift in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, unter Rückflusskühlung die berechnete Menge Natrium eingetragen und, wenn das Metall vollständig gelöst ist, mit einem Liter Wasser versetzt. Die trübe Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdampft, der Rückstand mit Kaliumcarbonat entwässert und in vacuo fractionirt. Das Benzylamidoacetal geht bei 156° und 14 mm Druck über. Man erhält so eine schwach-gelbe, geruchlose Flüssigkeit von spec. Gew. 0.9799 bei 17°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton

0.1660 g Subst.: 0.4290 g CO₂, 0.1515 g H₂O.

C₁₄H₂₃O₃N. Ber. C 70.88, H 9.70.

Gef. » 70.49, » 10.07.

Salzsaures Phenylidihydropyrrrol,



5g Benzylamidopropionacetal werden tropfenweise und unter guter Kühlung zu 30 g rauchender Salzsäure hinzugefügt. Nach 5-stündigem

Stehen bei Zimmertemperatur wird die Salzsäure auf einem Wasserbade von 40–50° im Vacuum bis zur Trockne abgedampft. Es bleibt eine schwach braun gefärbte Masse zurück, welche in möglichst wenig Wasser in der Wärme bei 50° gelöst und, mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohol versetzt, nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt.

Eine weitere Menge der Substanz krystallisirt beim Eindampfen (in vacuo) der mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzten Mutterlauge. Aus ca. 90-procentigem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung, die ein salzsaures Salz darstellt, bei 240° (corr.). Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt; es ist, wie zu erwarten war, Condensation eingetreten zwischen der Aldehyd- und der Benzyl-Gruppe. Für die Analyse wurde die Substanz bei 50° in vacuo über Phosphorsäureanhydrid getrocknet; bei höherer Temperatur tritt Färbung ein.

0.1687 g Subst.: 10.8 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1781 g Subst.: 0.1362 g AgCl.

$C_{10}H_{12}NCl$. Ber. N 7.67, Cl 19.55.

Gef. » 7.41, » 19.24

II. Ueber das γ -Amido-butyracetal

(gemeinschaftlich mit K. Schäfer).

Die Ueberführung von Halogenverbindungen in Nitrile verläuft im Allgemeinen gut, wenn das Halogen leicht beweglich ist. Trifft dies nicht zu und ist man genöthigt, zur Herbeiführung der Umsetzung andauernd auf höhere Temperaturen zu erhitzen, so macht die Wahl des Lösungsmittels Schwierigkeiten, da wässrige Flüssigkeiten bei langem Erhitzen das Cyankalium sehr stark zersetzen und dadurch zu Nebenreactionen Anlass geben. Von wasserfreien organischen Solventien löst das concentrirte Glycerin Cyankalium sehr reichlich, aber die entstehende dicke Lösung ist mit den meisten Halogenverbindungen nicht mischbar. Ersetzt man das Glycerin durch ein Gemenge von Glycerin und Alkohol, so gehen beide Componenten in Lösung.

β -Cyan-propionaldehyd-diäthylacetal,

$CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

4 Theile Cyankalium werden in 16 Theilen Glycerin unter Erwärmen gelöst, mit 48 Theilen absolutem Alkohol gemengt, 10 Theile β -Chlorpropionacetal zugegeben und im kupfernen Autoclaven im Oelbade erhitzt. Die Umsetzung erfordert bei der günstigsten Temperatur von 115–120° zweitägige Digestion. Nach Beendigung der Reaction wird der Alkohol abdestillirt, der dickflüssige Rückstand wiederholt und unter intensivem Schütteln mit Aether extrahirt, das aus der ätherischen Lösung gewonnene Oel mit frisch geglühter Pottasche ge-

trocknet und mittels Dreikugelfrohr mit Platinnetzen in *vacuo* fractionirt; Ausbeute 45 pCt. der Theorie. Das Cyanpropionacetal siedet unter 45 mm Druck bei 106°, ist mit Wasser kaum, mit Alkohol und Aether leicht mischbar.

0.1910 g Subst.: 15.3 ccm N (22°, 750.8 mm). — 0.2564 g Subst.: 0.5725 g CO₂, 0.2218 g H₂O.

C₈H₁₅O₂N. Ber. C 61.14, H 9.55, N 8.92.

Gef. » 60.90, » 9.61, » 9.07.

γ-Amido-butyraldehyd-diäthylacetal,
NH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH(OC₂H₅)₂.

8 g Cyanpropionacetal wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Erhitzen am Rückflusskühler innerhalb zwei Stunden 6 g Natrium eingetragen. Dann wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abdestillirt, aus der rückständigen Lösung die Base mittels Pottasche abgeschieden, mit Aether aufgenommen und in *vacuo* fractionirt; Ausbeute 50 pCt. der Theorie. Das Amidoacetal ist ein farbloses, stark basisches, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel, das unzersetzt bei 196° und unter 21 mm Druck bei 96° siedet.

0.1130 g Subst.: 0.2962 g CO₂, 0.1221 g H₂O.

C₈H₁₉O₂N. Ber. C 59.62, H 11.79.

Gef. » 59.42, » 12.01.

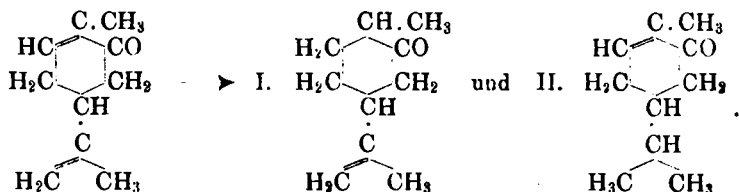
Die Untersuchung der höheren Amidoacetalbasen wird fortgesetzt; insbesondere sollen dieselben zur Synthese von auf anderen Wegen nicht leicht zugänglichen Pyrrol- und Pyridin-Derivaten dienen.

238. C. Harries: Ueber *Δ*⁶-Menthen-2 on und Carvotanacetone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. Juni 1901; vorgetragen in der Sitzung am 9. Juli 1900 von Hrn. C. Harries.)

Vom Carvon leiten sich zwei Dihydrocarvone ab:



Die in Formel I dargestellte Verbindung ist das längst bekannte Dihydrocarvon, welches leicht aus Carvon durch Reduction mit Zink-