

64. Carl Andree: Ueber Condensation einiger Aldehyde mit Methyl- und Aethyl-Amin und die Reduction der Condensationsproducte.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. Januar 1902.)

Zaunschirm¹⁾ hat Benzaldehyd mit Methyl- und Aethyl-Amin condensirt und so das Benzylidenmethylamin resp. Benzylidenäthylamin gewonnen, die er durch Reduction in Methylbenzylamin resp. Aethylbenzylamin überführen konnte. Ich versuchte nun, diese Reaction auf einige andere Aldehyde auszudehnen, und zwar kamen Piperonal, Zimmtaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd zur Anwendung.

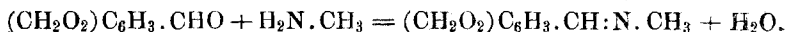
Piperonal und Methylamin. Piperonylen-methylamin.

Man bringt molekulare Mengen von Piperonal und Methylamin zusammen, indem man die berechnete Menge einer 33-proc. Lösung von Methylamin unter Schütteln zum Piperonal giebt. Unter leichter Erwärmung verschwindet das Piperonal. Es bildet sich ein wasserhelles Oel, das sich zu Boden senkt, nach einiger Zeit aber zu einer weissen, wachsartigen Masse erstarrt. Der Geruch nach Methylamin ist nur schwach wahrzunehmen. Dieser Körper wird zerrieben, wiederholt mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet. Er zeigt dann schwachen, eigenartigen Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. a. und besitzt den Schmp. 46°. Eine Probe, im luftverdünnten Raum destillirt, siedete unter 16 mm Druck bei 148° (uncorr.). Durch verdünnte Säuren zerfiel der Körper leicht in seine Bestandtheile. Die Ausbeute war quantitativ.

$C_9H_9NO_2$. Ber. C 66.2, H 5.5, N 8.5.

Gef. » 66.1, » 5.7, » 8.0.

Die Bildung des Körpers ging nach der Gleichung vor sich:



Piperonylmethylamin.

Das Condensationsproduct wurde der Reduction unterworfen. Am besten geeignet hierzu war die Methode von Ladenburg, da Versuche, die Einführung von Wasserstoff durch Natriumamalgam und absoluten Alkohol zu erreichen, wegen schlechter Ausbeuten aufgegeben werden mussten. Die Base (10 g), in heissem, absolutem Alkohol gelöst, wurde auf 28 g Natrium, das auf dem Dampfbade erwärmt war, gegeben. Nach der ersten, sehr stürmischen Entwicklung wurde bis zum Verschwinden des Natriums Alkohol in kleinen Mengen

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 279.

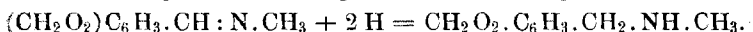
nachgegeben. Der Kolbeninhalt, weingelb gefärbt, wurde neutralisirt und das Kochsalz in der Wärme vom Alkohol getrennt. Beim Erkalten fiel das salzsaure Salz der reducirten Base in kleinen Blättchen aus. Nach dem Reinigen mit Alkohol zeigte es schneeweiße Farbe und silbernen Glanz. Es erwies sich als leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt lag bei 191° .

Aus dem salzsauren Salz wurde durch Kaliumcarbonat die Base in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat gut getrocknet und im luftverdünnten Raume destillirt. Unter 12 mm Druck ging bei 146° ein farbloses Oel über, ziemlich dickflüssig und von schwachem Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und bildet mit Salzsäure weiße Nebel.

$C_9H_{11}NO_2$. Ber. C 65.45, H 6.7, N 8.47.

Gef. » 65.3, » 7.0, » 8.56.

Die Bildung der Base entspricht der Gleichung



Das salzsaure Salz gab bei der Analyse die Zahlen:

$C_9H_{11}NO_2.HCl$. Ber. Cl 17.6. Gef. Cl 17.5.

Das bromwasserstoffsäure Salz wurde leicht aus einer absonten, alkoholischen Lösung der Base durch concentrirten Bromwasserstoff erhalten. Es bildet weiße Schüppchen vom Schmp. 191° . Leicht löslich in Wasser.

$C_9H_{11}NO_2.HBr$. Ber. Br 32.5. Gef. Br 32.7.

Platinsalz. Eine salzsaure Lösung der Base wurde mit Platinchlorid versetzt. Es bildete sich das Platindoppelsalz, das, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, gelbe Nadelchen darstellte. Der Schmelzpunkt liegt bei 182° , bei welcher Temperatur nach dem Schmelzen Aufschäumen und Zersetzung eintritt.

$[C_9H_{11}NO_2.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.3. Gef. Pt 26.1.

Das Pikrat fällt aus ätherischer Lösung der Base auf Zusatz von ätherischer Pikrinsäurelösung als dicker, gelber Niederschlag aus, lässt sich am besten aus Alkohol in feinen Nadeln erhalten und zeigt den Schmp. 154° .

$[C_9H_{11}NO_2]C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 45.7, H 3.6, N 14.2.

Gef. » 45.9, » 3.9, » 13.7.

Piperonal und Aethylamin.

Piperonylen-äthylamin.

In gleicher Weise wurden berechnete Mengen von Piperonal und Aethylamin zusammengebracht. Es bildet sich ein helles Oel, das bei Eiskühlung zu einer weißen Masse vom Schmp. 51° erstarrt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. ä. Leicht zerlegbar in seine Bestandtheile.

$C_{10}H_{11}NO_2$. Ber. C 67.80, H 6.20, N 7.90.
Gef. » 67.60, » 6.40, » 8.30.

Piperonyl-äthyl-amin.

Die Reduction wurde in gleicher Weise nach Ladenburg ausgeführt. (Auf 10 g Base 28 g Natrium.) Es fällt aus der vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirten Lösung ein aus dünnen, seidenglänzenden Flittern bestehendes Salz aus, das unter leichter Zersetzung bei 201° schmolz.

Die freie Base, aus diesem salzsauren Salz durch Kaliumcarbonat gewonnen, zeigte bei 20 mm Druck den Sdp. 148° . Sie bildet ein farbloses Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, von schwachem Geruch.

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. C 67.04, H 7.30, N 7.80.
Gef. » 66.80, » 7.70, » 7.90.

Elne Chlorbestimmung im salzsauren Salze ergab die Zahlen:
 $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 16.47. Gef. Cl 16.50.

Das bromwasserstoffsäure Salz, aus absolut alkoholischer Lösung der Base durch Zusatz von Bromwasserstoff erhalten, bildet seideglänzende Blättchen vom Schmp. $184-185^{\circ}$.

$C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HBr$. Ber. Br 30.80. Gef. Br 30.60.

Das Platinsalz wird in schönen, rothen Nadeln erhalten, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt. Es ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol. Schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

$[C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 25.39. Gef. Pt 25.33.

Das Pikrat fällt als gelber Niederschlag auf Zusatz von Pikrinsäure zur ätherischen Lösung der Base aus. Aus absolutem Alkohol in feinen, gelben Nadeln zu erhalten. Schmp. 157° .

$C_{10}H_{13}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 47.06, H 3.90, N 13.70.
Gef. » 47.10, » 3.80, » 13.80.

Das Goldsalz war nicht zu erhalten, da es sich sofort unter Abscheidung von metallischem Golde zersetzte.

Es wurde als weiterer Aldehyd der Zimmtaldehyd herangezogen, und der Einwirkung von Methyl- resp. Aethyl-Amin unterworfen. Der Versuch gelang unter gleichen Arbeitsbedingungen in derselben Weise. Es war gleich, ob man wässrige Lösung der Amine anwendete, oder diese in den Zimmtaldehyd einleitete. Die Vereinigung fand unter geringer Erwärmung statt. Das abgeschiedene Oel wurde ausgeäthert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im luftverdünnten Raume der Destillation unterworfen. Diese Operation gestaltet sich ziemlich schwierig, da sich die Condensationsproducte sehr oft unter Aufschäumen plötzlich zersetzen.

Cinnamylen-methylamin.

Das aus Zimmtaldehyd und Methylamin erhaltene Product stellt ein unter 16 mm Druck bei 134—141° übergehendes Oel von hellgelber Farbe und eigenthümlichem Geruch dar, das unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. a. m. ist. Es zersetzt sich nach sehr kurzer Zeit unter Bildung einer schmierigen, schwarzen Masse. Das Oel erstarrte bei einer Gelegenheit spontan zu einem hellgelben Haufwerk glänzender Blättchen, die bei Handwärme schmolzen. Leider gelang es nicht, die Modification wiederum zu erlangen, vielmehr blieb das Oel auch in einer Kältemischung flüssig.

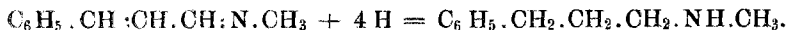
$C_{10}H_{11}N$. Ber. C 82.76, H 7.60, N 9.60.

Gef. » 82.60, » 7.50, » 9.40.

Versuche, ein Bromadditionsproduct zu erlangen, waren vergeblich. Wohl bildete sich beim Versetzen der Base mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein dickes Oel, dies war aber nicht fest zu erhalten und zersetzte sich unter starker Bromwasserstoffentwicklung.

Hydrocinnamylen-methyl-amin.

Das Condensationsproduct wurde nach Ladenburg's Methode der Reduction unterworfen. Es wurden auf 10 g Base 62 g Natrium angewendet. Der Kolbeninhalt wurde genau neutral gemacht, um die ohnehin sehr starke Schmierbildung zu verringern. Aus der beim Abdampfen des Alkohols zurückbleibenden braunen Salzmasse wurde mit Kali die reducirte Base abgeschieden, ausgeäthert und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Es ging dann bei der Destillation im luftverdünnten Raum bei 18 mm Druck und 133—135° ein farbloses Oel über von schwach basischem Geruch, das in Alkohol, Aether u. a. m. leicht löslich ist. Dieser Körper bildet sich nach folgender Gleichung:



$C_{10}H_{15}N$. Ber. C 80.5, H 10.07, N 9.4.

Gef. » 80.4, » 10.02, » 9.8.

Das salzsaure Salz erhält man beim Eindampfen der mit Salzsäure versetzten Lösung der Base, doch ist es so zerfließlich, dass es nicht der Analyse unterworfen werden kann. Ebenso verhält sich das bromwasserstoffsäure Salz.

Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so erhält man das Platinsalz als gelben Niederschlag, der aus Wasser in gelben Blättchen anschießt, leicht löslich in Alkohol ist und bei 181—182° schmilzt.

$[C_{10}H_{15}N \cdot HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.55. Gef. Pt 27.49.

Das Goldsalz scheidet sich als Oel ab und ist nicht fest zu erhalten.

Das Pikrat erhält man leicht als gelben Niederschlag aus Lösungen der Base mit Pikrinsäure. Es bildet, durch Alkohol gereinigt, gelbe Nadeln vom Schmp. 93—94°.



Ber. N 14.82. Gef. N 15.26.

Cinnamylen-äthylamin.

In gleicher Weise wurde Zimmtaldehyd mit Aethylamin condensirt. Das unter leichter Erwärmung sich bildende Oel geht nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat unter 20 mm Druck bei 143—145° als hellgelbes Oel über, zeigt eigenthümlichen Geruch und verwandelt sich nach kurzer Zeit in eine braune Masse.

$C_{11}H_{13}N$. Ber. C 83.02, H 8.18, N 8.8.

Gef. » 82.9, » 8.12, » 8.5.

Hydrocinnamylen-äthyl-amin.

Das Cinnamylenäthylamin wurde in gleicher Weise der Reduction nach Ladenburg unterworfen. Aus dem Reductionsproduct wurde durch Natron ein Oel erhalten, das unter 25 mm Druck bei 124—126° übergang, von wasserheller Farbe und eigenthümlichem Geruch war. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. a. m.

$C_{11}H_{17}N$. Ber. C 80.98, H 10.4, N 8.59.

Gef. » 80.7, » 10.25, » 8.9.

Es gelang nicht, das salzsaure Salz der Analyse zu unterwerfen, da es sehr leicht zerfließlich ist, dagegen ist das Platinsalz aus salzsaurer Lösung der Base durch Platinchlorid als bräunliches Oel zu erhalten, das in einer Kältemischung leicht erstarrt. Umkrystallisirt zeigt es den Schmp. 134—135° und bildet gelbe Nadeln.

$[C_{11}H_{17}N.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.49. Gef. Pt 26.46.

Das Goldsalz scheidet sich als Oel ab, das nicht fest zu erhalten ist, ebenso bildet das Pikrat ein hellgelbes Oel, das nicht erstarren wollte.

o-Nitrobenzyliden-methylamin.

Es wurde ferner versucht, *o*-Nitrobenzaldehyd mit den erwähnten Aminen zu condensiren. Giebt man die nöthigen Mengen beider Körper zusammen, so löst sich der (feste) Aldehyd auf, und es scheidet sich ein gelbes Oel ab, das bei der Condensation mit Methylamin nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat unter 23 mm Druck bei 145° übergeht. Die Destillation ist sehr schwierig, da sich der Körper leicht unter heftigem Aufschäumen zersetzt. Das isolirte Oel ist in Wasser nicht löslich, in Alkohol, Aether leicht löslich.

$NO_2.C_6H_4.CH:N.CH_3$. Ber. C 58.54, H 4.87, N 17.08.

Gef. » 58.01, » 5.2, » 17.07.

o-Nitrobenzyliden-äthyl-amin.

Ebenso bildet sich bei Zusatz von Aethylamin zu *o*-Nitrobenzaldehyd ein hellgelbes Oel, das zu reinigen aber nicht gelang, da es bei der Destillation im luftverdünnten Raume sich stets zersetzte.

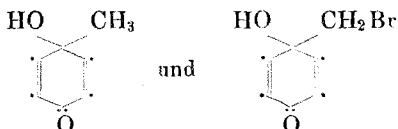
65. K. Auwers und A. Sigel: Ueber die Constitution der Oxydationsproducte halogenirter Pseudophenole.

(Eingeg. am 11. Jan. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Einleitung.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf gewisse, zumal halogenreiche, Phenole und Pseudophenole entstehen, wie zuerst von Zincke¹⁾, später von Auwers²⁾ beobachtet worden ist, alkalilunlösliche Oxydationsproducte, die ein Atom Sauerstoff mehr als die Ausgangsmaterialien enthalten. Vielfach lassen sich hierbei als Zwischenproducte Nitroverbindungen isoliren, die gleichfalls unlöslich in Alkalien sind.

Die bisherigen Untersuchungen haben für diese Körper die von Zincke vorgeschlagenen Formeln



wahrscheinlich gemacht, doch fehlte bis jetzt ein strenger Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung. Ausserdem ergaben sich beim Studium der aus den oxydirten Pseudophenolen erhaltenen Umwandlungsproducte Schwierigkeiten. Wie Zincke fand, spalten diese Verbindungen bei der Behandlung mit alkoholischem Alkali leicht ein Molekül Bromwasserstoff ab und liefern dabei indifferente Substanzen, die Zincke als Oxyde von dem Schema I betrachtet. An diese Substanzen kann umgekehrt mit verschiedener Leichtigkeit ein Molekül eines Säurehaloids angelagert werden; wählt man hierzu Acetylbromid, so entstehen Additionsproducte, die mit den Acetylderivaten der ursprünglichen Oxykörper gleiche Zusammensetzung besitzen, aber ver-

¹⁾ Diese Berichte 28, 3121 [1895]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 157 [1897].

²⁾ Diese Berichte 30, 757 [1897]; 32, 3440 [1899]; Ann. d. Chem. 302, 153 [1898].