

unverändertes Pyrrol und etwas dickeres Öl (Sdp. ca. 75—80° bei 18 mm), das wahrscheinlich *N*-Acetyl-pyrrol ist, übergegangen war, destillierte α -Acetyl-pyrrol, das im Kühlrohr und in der Vorlage sofort zu den charakteristischen langen Nadeln erstarnte. Wir krystallisierten das Keton aus Alkohol um, wonach es bei 89° zu sintern begann, um bei 91° zu schmelzen.

N-Methyl-pyrrol.

Das von uns in unserer letzten Mitteilung nach einer neu modifizierten Darstellungsweise gewonnene *N*-Methyl-pyrrol siedete nach mehrmaligem Destillieren von 113—114.5° bei 743 mm Druck (Ölbad 130—137°).

0.1520 g Sbst.: 0.4115 g CO₂, 0.1209 g H₂O. — 0.0777 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 740 mm, über H₂O abgelesen).

C₅H₇N (81.07). Ber. C 74.02, H 8.70, N 17.38.

Gef. » 73.84, » 8.90, » 17.29.

für Pyrrol C₄H₅N (67.05). Ber. » 71.59, » 7.52, » 20.90.

Die Behauptung B. Oddos, durch Destillation könne man Methyl-pyrrol nicht einheitlich erhalten, wird durch diese Bestimmung widerlegt. Übrigens geht dies schon aus der Arbeit von G. Ciamician und M. Dennstedt¹⁾ hervor, die zuerst *N*-Methyl-pyrrol in reinem Zustande für präparative Zwecke darzustellen lehrten.

Frl. Dr. Cl. Uibrig danke ich bestens für ihre Unterstützung bei der Ausführung der Versuche.

285. K. Hess und Cl. Uibrig: Über die Einwirkung von Aldehyden auf primäre Hydramine. (III. Mitteilung über eine neue Oxydationsmethode.)

[Aus dem Chemischen Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 29. September 1915.)

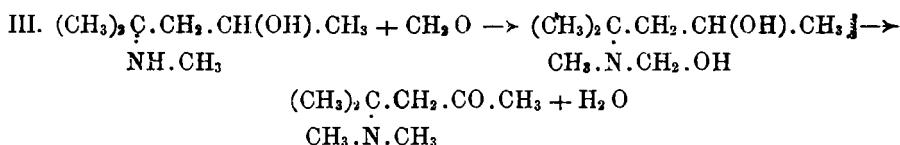
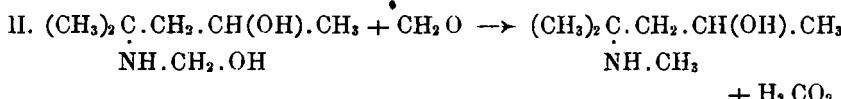
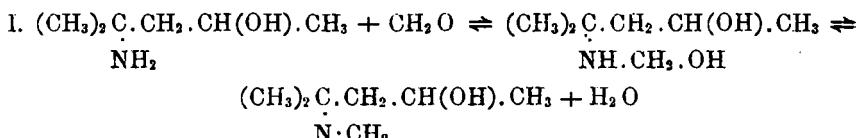
Nachdem die Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre Hydramine so überraschende Ergebnisse gegeben hatten, haben wir auch das Verhalten von Aminoalkoholen mit primärer Aminogruppe Aldehyden (Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd) gegenüber untersucht. Es wurde gefunden, daß z. B. Diacetonalkamin mit Formaldehyd bei niederen Temperaturen zunächst Anhydridbildung im Sinne

¹⁾ B. 17, 2951 [1884].

der Schiffschen Base ergibt (Gleichung I). Dieses Verhalten ist nach den bisherigen Erfahrungen nicht überraschend. Steigert man aber die Reaktionstemperatur, so wird diese Kondensation fast vollständig zugunsten zweier anderer Konkurrenzreaktionen verdrängt. Es entstehen neben einander Methylen-diacetonalkamin (Gleichung I), Methyl-diacetonalkamin (Gleichung II) und Diaceton-dimethylamin (Gleichung III). Nach den Erfahrungen, die O. Dimroth und R. Zeppritz¹⁾ angeben, nehmen die Methylenverbindungen von Benzaldehyd und Anilin und anderer Derivate leicht wieder Wasser auf, wodurch die Reaktion rückläufig wird.



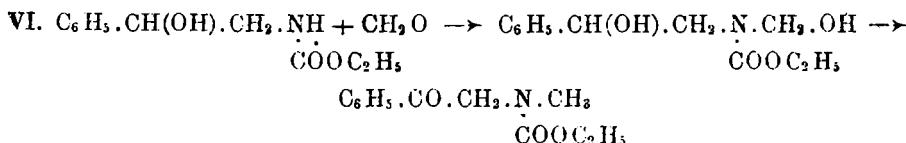
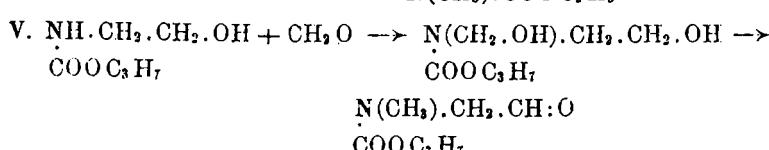
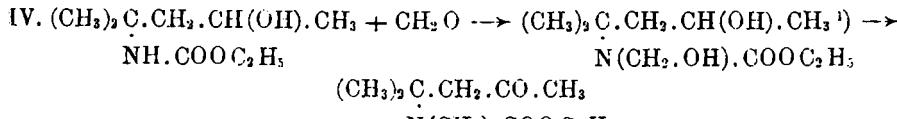
Diese Beobachtung konnten wir auch an unseren Methylenbasen machen, indem diese beim Kochen mit Wasser in entsprechendem Sinn zerfallen. Für die Bildung der angegebenen Verbindungen können also folgende Alkylierungs- und Oxydationsgleichungen angegeben werden:



Nachdem so festgestellt war, daß die Bildung des Methylen-derivates der Entstehung eines sekundären Aminoketons gegenüber den Vorrang hat, haben wir versucht, dieses Ziel auf Umwegen zu erreichen. Wir haben die Bildung der Gruppe $-\text{N}=\text{C}=$ dadurch zu verhindern gesucht, daß diese durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe z. B. durch die Carboxäthylgruppe unmöglich wird. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf die erhaltenen Urethane gelang es dann entsprechend alkylierte Urethane zu erhalten, bei denen der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach die $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe zu $-\text{CO}-$ verändert ist. Wir haben bisher die

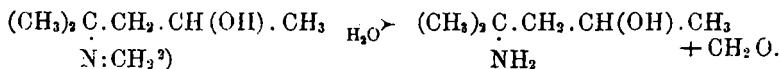
¹⁾ B. 35, 984 [1902].

Carboxäthylgruppe aus den erhaltenen Verbindungen noch nicht abgespalten, werden aber, sobald die Verhältnisse es erlauben, dieses Ziel zu erreichen suchen, um auch für diese Körperklasse die Formaldehyd-Oxydationsmethode brauchbar zu machen. Auch behalten wir uns den Abbau des Reaktionsproduktes der Reaktion V zum Sarkosin vor. Es wurden folgende Reaktionen ausgeführt:



Zur Einwirkung von Formaldehyd auf Diacetonalkamin
bei niederen Temperaturen.

Wir haben in unserer letzten Mitteilung²⁾ schon die Einwirkung von Formaldehyd auf Diacetonalkamin kurz erwähnt. Wir glaubten damals, daß in dem erhaltenen Reaktionsprodukt, das die Zusammensetzung eines Methyldiacetonamins hat, diese Aminoketonbase wirklich vorliegt. Allein der überaus leichte Zerfall der Base beim Kochen mit Wasser in Formaldehyd und Diacetonalkamin lehrte uns, daß der Base die isomere Zusammensetzung der Methylenverbindung²⁾ des Aminoalkohols zukommt. Nur dadurch wird die leichte Hydrolyse verständlich.



Gemäß dieser Auffassung zeigte sich auch, daß die Kondensation erheblich leichter erfolgt, als aus den damals angegebenen Versuchs-

¹⁾ Aldehydammoniakverbindungen vom Typus $\text{N}(\text{CH}_3).\text{OH}$ wurden von CO.R

Einhorn dargestellt. A. 343, 207 [1905]. Wir haben auf die Isolierung unserer Derivate vorläufig verzichtet.

²⁾ K. Hess, B. 46, 4115 [1913].

bedingungen hervorgeht. Bei 50° Reaktionstemperatur konnten nach vier Stunden aus 2 g primärer Base 1.3 g Methylenlderivat erhalten werden. Beifolgende Tabelle gibt ein Bild über eine Reihe von Kondensationsbedingungen. Die Aufarbeitung erfolgte in der früher angegebenen Weise.

Ang. Sbst. Diaceton- alkamin g	40-prozentige CH ₂ O-Lösg. g	Dauer Stdn.	Temp.	Ausb. g	Bemerkungen
8	6	4 $\frac{1}{2}$	115–120°	7.5	Reaktionslösung d. konz. HCl-Lö- sung angesäuert
2	1.4	4 $\frac{1}{2}$	50°	1.3	desgl.
2	1.5	7	35°	0.8	desgl.
2	1.4	4	30°	0.8	desgl.
2	1.5	2	70–75°	0.9	ohne Salzsäure, Harzabscheidung

Das Methylen-diacetonalkamin wurde mehrmals im Vakuum im Wasserstoffstrom destilliert. Trotzdem ging es stets als ein wenig gelb gefärbtes Öl über.

Sdp. 45–47° (Ölbad 55–60°) bei 23 mm,
→ 150–155° (mit freier Flamme destilliert bei 720 mm).

(Hierbei erfolgte eine geringe Zersetzung des Öles.)

Wir führen zur weiteren Charakterisierung der Substanz noch das Pikrat an.

Molekulare Mengen von Base und Pikrinsäure werden in alkoholischer Lösung zusammengebracht und diese dann auf wenige Kubikzentimeter eingengt. Nach Zugabe von Wasser bis zur beginnenden Trübung erschien das Pikrat beim Abkühlen in Eis zunächst als Öl, dann aber in Form gut entwickelter Krystalldrusen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 50-prozentigem Alkohol erhält man beim langsamen Abkühlen lange, derbe Spieße, die bei 130° zu sintern beginnen, bei 138° zusammenfließen und bei 138–139° klar geschmolzen sind.

0.1448 g Sbst.: 0.2312 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 0.1409 g Sbst.; 19.15 ccm N (16°, 742 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen).

C₁₃H₁₈N₄O₈ (358.184). Ber. C 43.55, H 5.07, N 15.09.
Gef. » 43.55, » 5.29, » 15.46.

Einwirkung von Formaldehyd auf Diacetonalkamin bei höherer Temperatur.

2 Rohre mit je 6 g Diacetonalkamin wurden mit je 13.4 g 40-prozentiger Formalinlösung und je 2 ccm Wasser 4 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 142–145° im Bombenofen erhitzt. Während der Reaktion war etwas Verharzung eingetreten. Die

Rohre enthielten etwas Druck. Der Rohrinhalt wurde mit 15 ccm Wasser herausgespült, ausgesalzen und 3-mal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Pottasche, Abdunsten des Äthers mit Hempel-Aufsatz bei gewöhnlichem Druck wurde im Vakuum destilliert. Ausbeute an Rohöl vom Sdp. 42—73° bei 16 mm Druck 7.8—8.5 g.

Durch fraktionierte Destillation wurden 3 Substanzen erhalten, von denen die niedersiedende (Sdp. 42—44° bei 16 mm) mit der vorher beschriebenen Methylenverbindung identifiziert werden konnte. Ausbeute ca. 1 g. Durch wiederholtes Fraktionieren ließ sich das Dimethyl-diacetonamin von dem höher siedenden Methylen-diacetonalkamin trennen und analysenrein erhalten. Sdp. 59—61° (Ölbad 79—81°) bei 23 mm Druck.

0.0804 g Sbst.: 0.1974 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1254 g Sbst.: 10.95 ccm N (22°, 740 mm, über Wasser abgelesen).

C₈H₁₇NO (143.15). Ber. C 67.09, H 11.99, N 9.78.
Gef. » 66.96, » 11.72, » 9.55.

Das Aminoketon ist ein wasserklares, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Öl, das einen ausgeprägten narkotischen Geruch hat. Wir haben zu seiner Charakterisierung das Pikrat dargestellt:

0.45 g Base wurden mit einer Auflösung von 0.72 g Pikrinsäure in 15.3 ccm absolutem Alkohol zusammengebracht. Sofort entstand ein schöner krystalliner Niederschlag. Rohausbeute 0.7—0.8 g. Aus absolutem Alkohol, in dem sich die Substanz im Verhältnis 0.7 zu 10 löst, lässt sich das Pikrat umlösen. Schmp. 183° bei vorhergehender beginnender Sinterung bei 180—181°.

0.0902 g Sbst.: 0.1503 g CO₂, 0.0451 g H₂O. — 0.1076 g Sbst.: 0.1774 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₈N₄ (372.20). Ber. C 45.14, H 5.42.
Gef. » 45.44, 44.96, » 5.59, 5.70.

Wir haben schließlich auch noch die dritte Base, die der Analyse und den Eigenschaften nach Monomethyl-diacetonalkamin ist, analysenrein erhalten können. Dieses Hydramin siedet bei 73—75° (Ölbad 93—97°) und 20 mm Druck. Es stellt ein farbloses, leicht bewegliches Öl dar, das sich in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Heinzschen Diacetonalkamin anschließt.

0.1259 g Sbst.: 0.2974 g CO₂, 0.1430 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 14.8 ccm N (24°, 740 mm, über Wasser abgelesen).

C₇H₁₇NO (131.15). Ber. C 64.05, H 13.07, N 10.68.
Gef. » 64.37, » 12.71, » 10.68.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Diacetonalkamin.

Die Reaktion wurde analog der vorhergehenden ausgeführt. 8 g Hydramin mit 9.5 g 40-prozentiger Acetaldehydlösung zusammengebracht, wurden mit Salzsäure angesäuert, 4½ Stunden bei 115—120°

behandelt und in bekannter Weise aufgearbeitet. Da das Äthylen-diacetonalkamin ähnlich wie das niedere Homologe mit Ätherdämpfen recht flüchtig ist, muß bei der Destillation des Äthers mit der nötigen Vorsicht verfahren werden. Sdp. 42–47°, Ölbad 70–75° bei 12 mm Druck. Ausbeute 7 g.

0.1070 g Sbst.: 0.2621 g CO₂, 0.1157 g H₂O. — 0.1119 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 740 mm).

C₈H₁₇NO (143.146). Ber. C 67.09, H 11.99, N 9.79.
Gef. » 67.06, » 11.00, » 9.32.

Die Substanz wurde als farbloses leicht bewegliches Öl von stark narkotischem Geruch ähnlich wie sein höheres Homologe erhalten. An der Luft verflüchtigt es sich bald. Mit heißem Wasser behandelt, spaltet die Substanz Aldehyd ab.

Pikrat. 0.8 g Pikrinsäure in 17 ccm absolutem Alkohol kalt gelöst, werden mit 0.5 g Base zusammengebracht. Die Lösung wurde auf ca. 5 ccm eingeengt, wonach sich dann das Pikrat beim Einstellen in Eis in derben Nadeln abschied. Aus siedendem Benzol wurde es umgelöst. Schmelzpunkt nach dem Trocknen über P₂O₅ 152° unter vorhergehendem Sintern bei ca. 147°.

0.1346 g Sbst.: 0.2240 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₁₄H₂₀N₄O₈ (372.196). Ber. C 45.14, H 5.42.
Gef. » 45.40, » 5.22.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Diacetonalkamin.

10 g Diacetonalkamin wurden mit 10 g Benzaldehyd (ber. 9.05 g) in 40 ccm 95-prozentigem Alkohol zusammengebracht und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach 7-stündigem Erwärmen bei 90° wurde im Vakuum der Alkohol abgedunstet und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Benzyliden-diacetonalkamin zeigte folgende Siedepunkte:

Sdp. 94–95°	Ölbad 105–107°	Druck 0.099 mm
» 87–88°	» 126–131°	» 0.022 »
» 139–140°	» 175–180°	» 19 »

Ausbeute 9 g. Nach der erstmaligen Destillation im Hochvakuum verblieb im Kolben ein harziger Rückstand von ca. 3–4 g. Auch die nachfolgenden Destillationen erfolgten nicht ganz ohne Zersetzung.

0.1322 g Sbst.: 0.3669 g CO₂, 0.1233 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 0.3950 g CO₂, 0.1195 g H₂O. — 0.1363 g Sbst.: 8.6 ccm N (25.5°, 753 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen).

C₁₃H₁₉NO (205.16). Ber. C 76.04, H 9.34, N 6.83.
Gef. » 75.69, 76.05, » 9.51, 9.43, » 7.10.

Trotzdem das Öl mehrmals im Vakuum im Wasserstoffstrom destilliert wurde, behielt es eine gelbe Farbe. Es hat nur einen ganz schwachen basischen, nicht unangenehmen Geruch.

Pikrat. Beim Zusammengießen von molekularen Mengen von Base und Pikrinsäure in der Kälte bei Anwendung von möglichst wenig absolutem Alkohol fällt das Pikrat aus. 0.8 g Substanz lösten sich in 13 ccm heißem Alkohol auf und kamen daraus beim langsamen Abkühlen in langen prismatischen Nadeln heraus. Diese beginnen bei 166° zu sintern und schmelzen bei 170–171° zu einer klaren bräunlichen Flüssigkeit zusammen.

0.1523 g Sbst.: 0.2948 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 13.5 ccm N (16°, 742 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen).

C₁₉H₂₂N₄O₈ (432.216). Ber. C 52.75, H 5.13, N 12.50.
Gef. » 52.79, » 5.37, » 12.81.

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Benzyliden-diacetonalkamin.

Trägt man die Base in überschüssige konzentrierte Salzsäure ein, so erstarrt unter starker vorhergehender Erwärmung bald ein fein kristalliner Niederschlag, der nach dem Abkühlen auf Ton gestrichen und bis zur Gewichtskonstanz im Schwefelsäureexsiccator getrocknet wird. Die schwach rosa gefärbte Substanz ist etwas hygroskopisch, schmilzt bei 199° und zeigte sich sofort als analyseureines Chlorhydrat der Benzylidenverbindung.

0.1712 g Sbst.: 0.4066 g CO₂, 0.1324 g H₂O (nach Dennstedt). — 0.1029 g Sbst.: 0.0149 g Cl.

C₁₃H₂₀NOCl (241.630). Ber. C 64.56, H 8.34, Cl 14.68.
Gef. » 64.77, » 8.65, » 14.48.

Die Base zerfällt beim Erwärmen unter Wasseraufnahme leicht in Benzaldehyd und Diacetonalkamin. Daß diesem Zerfall eine zumindesten teilweise Hydratation unter Bildung eines Aldehydammoniaks schon in kalter wäßriger Lösung vorausgeht, zeigt die spontane Bildung von Benzaldehydderivaten bei Zugabe von Semicarbazid oder Phenylhydrazin.

Aus der Bildung des salzsäuren Salzes der ungesättigten Base geht hervor, daß die Einwirkung von wäßriger Salzsäure in diesem Fall nicht in der Weise erfolgt, wie es Dimroth¹⁾ bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Anilin und nachträglicher Behandlung mit konzentrierter Salzsäure beobachten konnte, wobei dieser Forscher bekanntlich das Chlorhydrat des Aldehydammoniaks gewinnen konnte.

Zu einer gemeinsamen Auflösung von 0.50 g Semicarbazid-chlorhydrat und 0.45 g Kaliumacetat in 5 ccm Wasser wurden 0.93 g Benzyliden-diacetonalkamin gegeben. In wenigen Sekunden erstarrte das Benzaldehyd-Semicarbazid in schönen langgestreckten prismatischen Säulchen. Ausbeute 0.7 g. Nach dem Umlösen aus 50-prozentigem Alkohol schmolzen diese unter Gasentwicklung bei 221–222° unter kurz vorhergehendem Sintern.

0.0967 g Sbst.: 0.2101 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₈H₉N₃O (163.10). Ber. C 58.86, H 5.56.
Gef. » 58.71, » 5.34.

In entsprechender Weise entstand das Phenylhydrazon des Benzaldehyds, das die bekannten Eigenschaften zeigte.

¹⁾ l. c.

Die Reduktion des Benzyliden-diacetonalkamins zu Benzyl-diacetonalkamin gelang durch Einwirkung von Natrium und Alkohol nicht. Es wurde unverändertes Ausgangsmaterial, Sdp. 133—135° bei 16 mm Druck, zurückgewonnen, das durch das Pikrat identifiziert wurde. Weitere Reduktionsversuche wurden nicht angestellt.

Einwirkung von Chlor-ameisensäureäthylester auf Diacetonalkamin.

10 g Diacetonalkamin wurden mit einer Auflösung von 9 g Soda in 25 ccm Wasser versetzt und nach Zugabe von 9.3 g chlor-ameisensaurem Äthyl unter anfänglicher Kühlung am Brunnen geschüttelt, bis der Geruch nach Chlorester verschwunden war. Das entstandene Urethan wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Lösung über Pottasche und Abdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Zwischen 152° und 157° bei 32 mm Druck (Ölbad 182—190°) ging die Substanz als dickes, farbloses (manchmal etwas gelblich gefärbtes) Öl über (Ausbeute 11.5 g), das bei nochmaliger Destillation einheitlich bei 142° (164—165° Ölbad-Temperatur) und 23 mm Druck siedete und analysenrein war.

0.1297 g Sbst.: 0.2715 g CO₂, 0.1185 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 7.5 ccm N (17°, 762 mm).

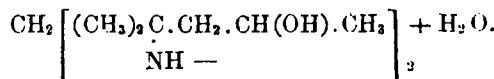
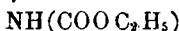
C₉H₁₉NO₃ (189.16). Ber. C 57.09, H 10.12, N 7.41.
Gef. » 57.09, » 10.22, » 7.57.

Einwirkung von Formaldehyd auf das Urethan des Diacetonalkamins.

Im Gegensatz zu der Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre Hydramine ging diese Reaktion erst bei etwas höherer Temperatur vor sich. Wohl konnte schon bei ca. 110° eine teilweise Veränderung des Materials beobachtet werden, doch erhielten wir unter diesen Bedingungen den größten Anteil unverändert zurück. Dagegen trat die erwartete Umsetzung zum methylierten Urethan-aceton glatt bei 150° ein. Auch war es hier äußerst wesentlich, daß unter Abwesenheit von Salzsäure gearbeitet wurde, da sonst starke Verharzung eintritt (vergl. Versuch 1). — Die Gegenwart von Äthylalkohol verhindert die Reaktion, in dem z. B. bei Anwendung von 2 g Urethan, 1.2 g wäßriger Formaldehydlösung (ca. 40-prozentig) und 4 ccm Äthylalkohol selbst bei Erhitzen während 4 Stunden auf 173—275° im Bombenrohr 1.4 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnte.

Steigert man aber in diesem Fall die Reaktionstemperatur auf ca. 200°, so erfolgt eine andersartige Kondensation zwischen Aldehyd und Urethan unter Bildung der Methylenverbindung, ähnlich wie

dieses schon z. B. von M. Conrad und K. Bock¹⁾ u. a. für andere Beispiele beobachtet wurde:



Versuch 1: Die klare Auflösung von 5.2 g Urethan in 11 g 40-prozentigem Formaldehyd (d. i. das Fünffache des theoretisch erforderlichen) und 2 ccm Wasser wurden im Emil Fischerschen Schüttelbad 12 Stunden auf 145—150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt hatte sich als nur wenig gelbgefärbtes Öl abgeschieden. Eine geringere Menge Formaldehyd wirkt nur unvollständig ein, man erhält dann neben Reaktionsprodukt stets Ausgangsmaterial zurück. Dies ist in den Löslichkeitsverhältnissen begründet. Geringere Mengen Formaldehyd als angegeben liefern keine homogene Lösungen, die auch nicht durch Wasserzusatz erreicht werden, während Äthylalkohol-Zusatz wohl Lösung bewirkt, aber wie oben gesagt ist, den Charakter der Reaktion beeinflußt. Man könnte annehmen, daß bei entsprechender Einwirkungsdauer bei gutem Umschütteln die theoretische Menge Aldehyd ausreichen müßte. Wegen der Empfindlichkeit des Materials verharzt dann aber viel, das Reaktionsprodukt ist dunkelbraun gefärbt, die Ausbeute schlecht, so daß wir vorzogen, bei geringerer Zeitdauer mit einem Aldehydüberschuß zu arbeiten. Beim Öffnen des Rohres war nur ganz geringer Druck vorhanden. Das Reaktionsprodukt wurde mit 2 ccm Wasser herausgespült und dreimal mit 10 ccm Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen über Pottasche wurde nach mehrmaligem Destillieren die analysenreine Substanz erhalten. Sdp. 123—125° (Ölbad 142) bei 14 mm Druck, Ausbeute ca. 3 g.

0.1261 g Sbst.: 0.2751 g CO₂, 0.1082 g H₂O. — 0.1339 g Sbst.: 8.55 ccm N (16.5°, 744 mm, über Wasser abgelesen).

C₁₀H₁₉NO₃ (201.16). Ber. C 59.65, H 9.52, N 6.96.
Gef. » 59.50, » 9.60, » 7.23.

Einwirkung von Semicarbazid. 1.6 g Urethanderivat wurden, in 8.5 ccm Alkohol gelöst, mit einer Auflösung von 0.9 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1 g Kaliumacetat in 3.5 ccm Wasser versetzt. Nach einigen Tagen hatten sich derbe Krystalle abgesetzt, die abgenutscht, aus heißem Wasser umgelöst, den Schmp. 255—256° (unter Zersetzung) zeigten.

0.0433 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 743 mm).

C₂H₅ON₃ (87.07). Ber. N 48.27. Gef. N 48.30.

Die Substanz stellt somit das Semicarbazon des Formaldehyds dar.

Versuch 2: 2 g Diacetonalkamin-äthylurethan wurden mit 1.3 g 40-prozentiger Formalinlösung und 4 ccm Alkohol versetzt und die klare Lösung 4 Stunden auf 203—208° im Bombenrohr erhitzt. Der stark verharzte Rohr-

¹⁾ B. 36, 2206 [1903].

inhalt wurde mit Äther durchgeschüttelt und nach dem Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser über Pottasche getrocknet. Neben nur wenig eines tiefer übergehenden Öles (Sdp. ca. 125° bei 20 mm Druck, das wahrscheinlich das vorbeschriebene methylierte Produkt ist) wurde ein hochsiedendes Öl erhalten (Sdp. ca. 165—170°, Ölbad 212—223° bei 25 mm Druck), das in der Vorlage sofort zu faseriger Struktur krystallinisch erstarrte. Ausbeute ca. 1 g.

Die Substanz löste sich spielend in Methyl- und Äthylalkohol, ebenso in Benzol. Wir haben sie aus einem heißen Gemisch von Benzol und Petroläther umgelöst. Daraus schießen beim Abkühlen schön ausgebildete trikline Krystalle an. Schmp. 132°. Vor der Analyse wurde die Substanz zur Entfernung des anhaftenden Petroläthers bei 0.044 mm Druck und 40° getrocknet. Dabei findet geringe Sublimation statt.

0.1162 g Sbst.: 0.2501 g CO₂, 0.0988 g H₂O.

C₁₉H₃₈N₂O₆ (390.32). Ber. C 58.41, H 9.81.

Gef. ▶ 58.70, ▶ 9.52.

Einwirkung von chlor-ameisensaurem Propyl auf Äthanolamin (Amino-äthylalkohol).

2 g Aminoalkohol wurden in einer Lösung von 5 g Soda in 10 ccm Wasser mit 4.1 g Chlorameisensäure-propylester zuerst unter Eiskühlung bis zum Verschwinden des Geruchs nach Chlorester geschüttelt und das Reaktionsprodukt nach dem Aussalzen mit Soda, Ausäthern und Trocknen über Pottasche durch Destillation im Vakuum isoliert. Sdp. 150—151° (Ölbad 185—190°) bei 13 mm Druck. Das entstandene Urethan ist ein dickflüssiges, farbloses, fast geruchloses Öl.

0.1274 g Sbst.: 0.2284 g CO₂, 0.1038 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 743 mm, über Wasser abgelesen).

C₆H₁₃NO₃ (147.11). Ber. C 48.94, H 8.91, N 9.52.

Gef. ▶ 48.89, ▶ 9.11, ▶ 9.70.

Einwirkung von Formaldehyd auf das Propylurethan des Äthanolamins.

Die klare Auflösung von 9.2 g Urethanderivat in 6.1 g 40-prozentiger Formalinlösung und 5 ccm Wasser wurde im Bombenrohr 7 Stunden auf 145° erhitzt. Nach der Reaktion enthielt das Rohr keinen Druck, die Lösung war gelblich verfärbt und reagierte schwach sauer. Sie wurde mit 3 ccm Wasser aus dem Rohr gespült und nach dem Übersättigen mit Pottasche zweimal mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Auswaschen der ätherischen Anteile mit 5 ccm Wasser und Trocknen über Pottasche wurde der Äther vorsichtig abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es gingen

zunächst 4 g zwischen 100° und 110° (Ölbad 136—150°) bei 13 mm Druck über. Bei weiterer Fraktionierung siedete das Urethanderivat einheitlich zwischen 103—105° (Ölbad-Temperatur 130°) bei 13 mm Druck. Ausbeute ca. 3.5 g.

0.1267 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 11.6 ccm N (24°, 748 mm, über Wasser abgelesen).

C₇H₁₃NO₂ (159.11). Ber. C 52.79, H 8.23, N 8.80.
Gef. » 52.74, » 8.44, » 8.78.

Die Substanz ist ein stark lichtbrechendes, wasserhelles, nicht dickflüssiges Öl von angenehmem esterartigem Basengeruch. In kaltem und warmem Wasser ist es nur wenig löslich. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen, wenn auch nicht energisch zu Silber reduziert. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht beim Erwärmen ein öliges Hydrazon, das nach kurzem krystallin erstarrt.

Außer den 4 g Rohprodukt (Sdp. 100—110°) ergab die Destillation noch 4.2 g höher siedende Anteile, aus denen 3.5 g reines Ausgangsmaterial, Sdp. 154—156° (183—185° Ölbad) bei 17 mm Druck, erhalten wurde.

0.1518 g Sbst.: 0.2720 g CO₂, 0.1197 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 0.1054 g H₂O.

C₁₆H₁₃NO₂ (147.11). Ber. C 48.94, H 8.91.
Gef. » 48.87, » 8.82, 8.92.

Wir sind z. Zt. damit beschäftigt, die Base zur entsprechenden Aminosäure zu oxydieren.

Einwirkung von Chlor-ameisensäureester auf 1-Phenyl-äthan-1-ol-2-amin.

Wir stellten uns die primäre Base nach der Patentvorschrift im D. R.-P. 193 634 durch Reduktion von Benzaldehyd-cyanhydrin mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung dar.

20 g Benzaldehydcyanhydrin in 200 ccm 50-prozentigem Alkohol gelöst, wurden unter Eiskühlung in kleinen Portionen mit 750 g 5-prozentigem Natriumamalgam und mit soviel Salzsäure versetzt, daß das Gemisch stets eben saner ist. Nach ca. 1 Stunde ist die Reaktion beendet.

Der nach dem Eindunsten auf dem Wasserbad erhaltene Rückstand wird wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Rückstand dieses Extrakts mit Natronlauge alkalisiert und mit Chloroform ausgezogen. Sdp. 160° (200—205° Ölbad) und 17 mm Druck. Die Base geht nahezu farblos über, ist noch dickflüssiger als Glycerin und erstarrt nach kurzer Zeit zu undeutlichen Krystallen, die zwischen ca. 30° und 35° wieder flüssig werden. Die Ausbeute war unbefriedigend, aus 20 g Benzaldehyd-cyanhydrin wurden durchschnittlich nur 2—3 g Hydramin erhalten.

2.6 g Base wurden in einer wäßrigen Auflösung von 5 g Soda in 10 ccm Wasser suspendiert und durch Umschütteln mit 2.1 g Chlor-kohlensäureäthylester in Reaktion gebracht. Nachdem der Geruch nach Chlorester verschwunden war, was ca. 20—25 Minuten dauerte, wurde der entstandene krystallinische Niederschlag abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen und für die Analyse aus 50-prozentigem Alkohol umgelöst. Rohausbeute 3.6 g. Aus 50-prozentigem Alkohol erscheint die Base in perlmuttenglänzenden Blättchen. Schmp. 86°. Für die Analyse wurde die Base im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet.

0.1215 g Sbst.: 0.2810 g CO_2 , 0.0895 g H_2O . — 0.1094 g Sbst.: 0.05 ccm N (27°, 743 mm, über Wasser abgelesen).

Ber. C 63.12, H 7.23, N 6.69.
Gef. » 63.08, » 7.24, » 6.96.

**Einwirkung von Formaldehyd auf das Äthylurethan
des 1-Phenyl-äthan-1-ol-2-amins.**

Eine Suspension von 3.6 g Urethan und 5.2 g 40-prozentiger Formalinlösung (d. i. das Vierfache des theoretisch erforderlichen) im Schüttelofen 12 Stunden auf 140—145° erhitzt. Nach der Reaktion hatte sich ein gelbes Öl abgeschieden. Es herrschte Druck im Rohr. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und bei 16 mm Druck destilliert. Sdp. 181—183° (Ölbad 212—220°). Ausbeute 2.1 g. Das Öl ging wasserhell dickflüssig über und hatte schwach basisch aromatischen Geruch.

0.1159 g Sbst.: 0.2755 g CO_2 , 0.0693 g H_2O . — 0.0853 g Sbst.: 5.0 ccm N (22°, 743 mm, über Wasser abgelesen).

Ber. C 65.12, H 6.84, N 6.34.
Gef. » 64.88, » 6.68, » 6.54.

Die Base löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und den anderen üblichen organischen Solvenzien. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in warmem löst sie sich nur wenig auf. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus neutral. Bei der Destillation unter normalem Druck zersetzt sich die Substanz unter Gasentwicklung.

Bei der Ausführung einiger Versuche waren Hr. stud. chem. Dorner und Frl. stud. chem. Weiß vorübergehend beteiligt.