

267. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ueber Reductionsproducte des *m*-Nitro- α -methylzimmtaldehyds.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Während man in der Fettreihe keinen Amidoaldehyd kennt, gelang es in der aromatischen Reihe von den Amidobenzaldehyden das Orthoderivat in schön krystallisirtem Zustande, die zugehörigen Meta- und Paraverbindungen jedoch nur in Form ihrer Derivate zu fassen¹⁾. Von den nitrirten Zimmtaldehyden giebt das Orthoderivat bei der Reduction Chinolin²⁾, die Para-³⁾ und Metaderivate verwandeln sich in Condensationsproducte, die noch nicht näher untersucht worden sind.

Unter solchen Verhältnissen hatte es für uns Interesse zu versuchen, ob nicht der von uns kürzlich dargestellte *m*-Nitro- α -methylzimmtaldehyd in Folge des Eintritts der Methylgruppe in die Seitenkette bei der Reduction bessere Eigenschaften zeige und zu einem wohlcharakterisirten Amidomethylzimmtaldehyd führe. Diesen schon früher begonnenen Versuch⁴⁾ haben wir inzwischen durchgeführt und zwar mit gutem Erfolge.

Einwirkung von Eisenvitriol und Ammoniak auf
m-Nitro- α -methylzimmtaldehyd.

Lässt man eine alkoholische Lösung von 5 g obigen Aldehydes zu einem heissen Gemisch von 80 g Eisenvitriol und Ammoniak fließen, so verwandelt sich das Eisenoxydulhydrat alsbald in Eisenoxydoxydul. Man lässt absetzen, filtrirt und saugt schliesslich den schwarzen Niederschlag ab. Das trübe Filtrat wird wiederholt mit Aether ausgezogen, nach dessen Abdestilliren der rohe Amidoaldehyd in Form eines gelben Oeles zurückbleibt. Derselbe ist sehr unbeständiger Natur und verwandelt sich bald in eine gelbe, amorphe Modification, die weder in Alkohol noch in Aether oder Benzol löslich ist. Man kann jedoch aus dem Oel den Aldehyd krystallinisch erhalten, wenn man die concentrirte ätherische Lösung mit Petroleumäther versetzt und die nahezu farblose Lösung von der gelben Fällung abgiesst und im luftverdünnten Raume verdunsten lässt. Ein Theil des Aldehydes krystallisirt hierbei in Form von gelbgefärbten, moosähnlichen Krystallaggregaten aus.

¹⁾ P. Friedländer und C. F. Goehring, Diese Berichte XV, 2572 und XVII, 456 und S. Gabriel, Diese Berichte XVI, 1997 und 2000.

²⁾ A. Baeyer und V. Drewsen, Diese Berichte XVI, 2205

³⁾ L. Diehl und A. Einhorn, Diese Berichte XVIII, 2335.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 525.

Der Körper war, wie die folgenden Analysen ergeben, nicht vollkommen analysenrein, da sich aber ein Umkrystallisiren in Folge der Unbeständigkeit des Aldehydes als unthunlich erwies, so mussten wir uns mit annähernden Zahlenwerthen begnügen.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$		Gefunden	
C	74.53	75.99	75.58 pCt.
H	6.84	7.09	7.08 »
N	8.69	8.70	— »

Der Amidoaldehyd schmilzt bei 60° , reducirt ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit Essigsäureanhydrid. Diese Verbindungen waren völlig rein zu erhalten, so dass über die Zusammensetzung des Körpers ein Zweifel nicht herrschen kann.

Phenylhydrazinverbindung. Wird der Aldehyd mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung erwärmt, so löst er sich auf, und beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in feinen, gelben Nadelchen aus, die bei 157° schmelzen.

0.2180 g Substanz gaben bei 21° und 721 mm Barometerstand 34 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3$		Gefunden
N	16.73	16.90 pCt.

Acetylverbindung. Dieselbe entsteht ebenfalls beim Erwärmen des Aldehydes mit Essigsäureanhydrid. Sie krystallisirt aus ätherhaltigem Alkohol in kurzen, dicken Prismen, die bei 120° schmelzen und ammoniakalische Silberlösung reduciren.

0.2475 g Substanz gaben bei 20° und 718 mm Barometerstand 20 ccm Stickstoff.

0.2400 g Substanz gaben 0.6235 g Kohlensäure und 0.1455 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}NO(COCH_3)$		Gefunden
C	70.94	70.81 pCt.
H	6.40	6.73 »
N	6.90	7.01 »

In Säuren löst sich der Amidomethylaldehyd sehr leicht mit gelber Farbe, scheint jedoch beim Stehen Zersetzung zu erleiden.

Wir sind daran, den Para- und Orthonitromethylzimtaldehyd in derselben Weise zu reduciren.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf *m*-Nitro- α -methylzimtaldehyd.

Ein höchst merkwürdiges Product ergab sich, als wir ein stärkeres Reducionsmittel, Zinn und Salzsäure, auf den *m*-Nitro- α -methylzimtaldehyd einwirken liessen. Es wurden je 15 g desselben mit der

10 fachen Menge Alkohol übergossen und dann 60 g Zinn und 80 g concentrirter Salzsäure zugegeben. Der Aldehyd löste sich unter Erhitzung zu einer rothbraunen, bei weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade gelbbraunen Flüssigkeit. Nach Beendigung der Reduction wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat auf $\frac{1}{3}$ Volum eingengt und die basischen Körper mit Ammoniak gefällt. Nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren desselben hinterblieb ein Oel, dass beim Erkalten grösstentheils krystallinisch erstarrte. Um Oel und Krystalle zu trennen, wurde die concentrirte ätherische Lösung mit Petroleumäther versetzt und dadurch der färbende und ölige Theil gefällt, während die krystallinische Substanz nahezu vollständig in Lösung blieb und nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels nur schwach gelb gefärbt gewonnen wurde. Durch Umkrystallisiren aus sehr wenig Aether wurde die Substanz rein und farblos erhalten. Aus den öligen Fällungen liessen sich durch Destillation mit Kalk noch weitere nicht unbeträchtliche Mengen des krystallisirten Körpers gewinnen.

Die so erhaltene Base krystallisirt aus Aether in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 98° schmelzen und nahe über dem Schmelzpunkte zu sublimiren beginnen. Bei 718 mm Barometerstand siedete die Substanz in sauerstofffreier Atmosphäre unzersetzt bei $271 - 272^{\circ}$. Der Körper reducirt ammoniakalische Silberlösung; am Licht bräunt er sich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2470 g Substanz gaben 0.7495 g Kohlensäure und 0.1750 g Wasser.

0.2415 g Substanz gaben bei 21° und 719 mm Barometerstand 22.2 ccm Stickstoff.

0.2435 g Substanz gaben 0.7395 g Kohlensäure und 0.1715 g Wasser.

0.2230 g Substanz gaben bei 21° und 719 mm Barometerstand 20.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	82.75	82.76	82.82 pCt.
H	7.59	7.87	7.82 »
N	9.66	9.83	9.95 »

Das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz der Base sind in Wasser leicht löslich; bei Ueberschuss der betreffenden Säure sind dieselben in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen.

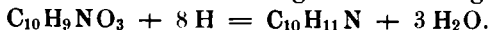
Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid sofort in Form feiner Nadelchen nieder, die sich jedoch nicht umkrystallisiren lassen.

Das Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die es bei 100° unter Zersetzung verliert.

0.5330 g Substanz gaben 0.1435 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
Pt 26.44	26.26 pCt.

Die angeführten Analysen zeigen, dass bei der Reduction des *m*-Nitro- α -methylzimtaldehydes unter Wasserstoffaufnahme Wasser ausgetreten war und eine sauerstofffreie Basis sich gebildet hatte. Die Reduction war demnach nach folgender Gleichung verlaufen:



Die nähere Untersuchung ergab nun, dass bei dieser Condensation die Amidogruppe intakt geblieben war, denn die Verbindung gab mit Chloroform und alkoholischem Kali erhitzt die für primäre Basen charakteristische Isonitrilreaction. Es liess sich ferner mit Leichtigkeit eine Acetyl- und Benzyliden-Verbindung darstellen.

Acetylderivat. Bildet sich, wenn die Base mit Essigsäureanhydrid übergossen wird, unter starker Erwärmung. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus ätherhaltigem Alkohol umkrystallisirt und so in farblosen, concentrisch verwachsenen Prismen erhalten, die bei 148° schmolzen.

0.2325 g Substanz gaben 0,6590 g Kohlensäure und 0,1510 g Wasser.

Ber. f. $C_{10}H_{10}N(COCH_3)$	Gefunden
C 77.00	77.30 pCt.
H 6.95	7.21 »

Benzylidenverbindung. Entsteht, wenn die Base mit der berechneten Menge Benzaldehyd einige Minuten erwärmt wird. Sie ist äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus Petroleumäther in hellgelben concentrisch verwachsenen Nadelchen, die bei 73° schmelzen.

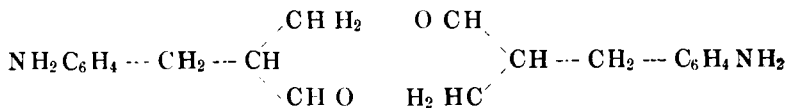
0.2320 g Substanz gaben 0.7405 g Kohlensäure und 0.1430 g Wasser.

0.2635 g Substanz gaben bei 21° und 723 mm B. 14.7 ccm Stickstoff.

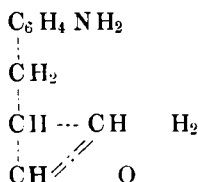
Ber. f. $C_{10}H_9N:::CH:::C_6H_5$	Gefunden
C 87.55	87.05 pCt.
H 6.44	6.84 »
N 6.01	6.07 »

Der Sauerstoff musste also mit Wasserstoff ausgetreten sein, der vorher an Kohlenstoff gebunden war. Wenn man von allzugezwungenen Annahmen absieht, so ergeben sich für die vorliegende Condensation zwei Erklärungsweisen: Entweder waren zwei Moleküle des reducirten Aldehydes unter Wasseraustritt zusammengetreten oder letzterer hatte innerhalb eines Moleküls stattgefunden. In ersterem Falle konnte man annehmen, dass sich ähnlich den Aceton-Condensationen verhalten würde.

sationen aus den Seitenketten zweier Moleküle ein sechsgliedriger Ring gebildet habe, wie es folgende Formel veranschaulicht:



im zweiten Falle war die folgende Annahme wohl die wahrscheinlichste:



Hierüber konnte die Bestimmung der Dampfdichte des Körpers Aufschluss geben. Dieselbe, nach V. Meyer's Quecksilberverdrängungsmethode durch Hrn. Dr. Blümcke freundlichst ausgeführt, ergab als Mittelwerth von vier Bestimmungen Dampfdichte: 4.95. Die Dampfdichte stimmt sonach auf die einfache Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.02	4.95

Mit der Annahme der zweiten Formel stimmt die leichte Bildung eines Bromadditionsproductes. Gegen Reductionsmittel wie z. B. Natriumamalgam oder Zinkstaub und Salzsäure ist die Verbindung ausserordentlich beständig und demnach die im Zimmtaldehyd vorhandenen gewesene doppelte Kohlenstoffbindung jedenfalls aufgehoben.

Die übrigen Versuche, welche wir mit dem merkwürdigen Körper zur Aufklärung seiner Constitution vornahmen, scheiterten an den wenig einladenden Eigenschaften der resultirenden Verbindungen.

So wurden bei der Diazotirung der Base nur amorphe, braune Massen, wahrscheinlich Azofarbstoffe erhalten. Die Acetylverbindung gab bei der Oxydation mit Chromsäure, sowie mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung unerquickliche braune Körper. In Chloroformlösung nimmt das Acetylderivat, wie erwähnt, sehr leicht ein Molecul Brom auf. das Additionsproduct ist aber ein fadenziehender Syrup, den wir bis jetzt weder reinigen noch in ein krystallinisches Derivat überführen konnten.

Wir dehnen die hier mitgetheilten Versuche auf den Para- und Orthonitro- α -methylzimmtaldehyd aus, vielleicht ergeben sich hier Verbindungen, die den verschiedenen Reagentien gegenüber besser charakterisirte Derivate liefern.

München, Lab. d. k. techn. Hochschule.