

scheinlichkeit, dass die neben einander vorkommenden Verbindungen, der Methyläther des Eugenols und das Asaron, analog constituirt seien.

Vielleicht wird in dieser Beziehung das Studium der Carbonsäuren des methylirten Oxyhydrochinons, deren eine sich, wie es scheint, leicht aus dem oben beschriebenen Methoxyhydrochinon durch Kochen mit Natriumbicarbonat und darauf folgendes Methyliren wird darstellen lassen, die nöthige Sicherheit ergeben.

Es soll noch erwähnt werden, dass, wie aus einer Zusammenstellung der im lebenden Pflanzenkörper aufgefundenen Verbindungen der Phenole hervorgeht, welche Hr. K. Albrecht in seiner Inaugural-Dissertation (Berlin 1884) veröffentlicht hat, man in den Pflanzen noch keine Derivate des Phloroglucins gefunden hat, welche durch Eintritt einer Seitenkette in den Kern dieses Phenols gebildet wäre. Von dieser Regel macht also auch das Asaron keine Ausnahme.

105. A. Wohl: Ueber Amidoacetale.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 17. Februar.)

Amidoaldehyde sind bisher nur in der aromatischen Reihe dargestellt worden, in der sie mit Leichtigkeit durch Reduction nitrirter Aldehyde gewonnen werden können. In der Fettreihe ist dieser Weg verschlossen und die meisten andern Methoden, mittels deren man von halogensubstituirten Aldehyden zu den Amidoverbindungen derselben gelangen könnte, versagen wegen der grossen Empfindlichkeit der Aldehydgruppe. So entstehen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloraldehyd ¹⁾ amorphe, basische, zu weiterer Untersuchung ungeeignete Producte.

Frühere Versuche zur direkten Gewinnung von Hexamethylenamin aus Methylal ²⁾ hatten mir gezeigt, dass die Acetalgruppe, die von Säuren schon in ganz verdünnten Lösungen leicht in der Kälte umgewandelt wird ³⁾, gegen Ammoniak sowohl in wässriger als in alkoholischer Lösung auch bei Temperaturen über 100° beständig ist. Es lag deshalb nahe, zu versuchen, halogensubstituirte Acetale in Amidoverbindungen überzuführen und auf diesem Umwege zu den

¹⁾ Natterer, Monatsh. für Chem. V, 507.

²⁾ Methylaldehyd und seine Derivate. Inaugur.-Diss., Berlin 1886.

³⁾ Grodski, diese Berichte XVI, 512.

Amidoaldehyden zu gelangen. Ich gestatte mir, die bisher erhaltenen Resultate meiner dahinzielenden Versuche schon jetzt zu veröffentlichen, da in dem vorletzten Heft der Berichte die HH. Erich Braun und V. Meyer ¹⁾ auf einen anderen Weg aufmerksam gemacht haben, auf dem man zu Amidoaldehyden der Fettreihe und damit zu den entsprechenden Ketinen gelangen könnte.

Monochloracetal wird nach Mazzara und Paterno ²⁾ durch achtstündiges Kochen von einem Volumen käuflichen Dichloräthers und zwei Volumen absoluten Alkohols am Rückflusskühler und Fractioniren des Productes erhalten. Es wurden 5 ccm Monochloracetal mit 50 ccm alkoholischen Ammoniaks, das durch Einleiten von Ammoniak in gekühlten, absoluten Alkohol bereitet war, 14 Stunden im Rohre auf 150—160° erhitzt. Die Flüssigkeit hatte sich nach dieser Zeit dunkel gefärbt und reichliche Mengen Salmiak abgeschieden (1.5 g statt der berechneten 1.75); dieselbe wurde abgesaugt, mit Baryhydrat versetzt, in genügender Menge, um das noch in Lösung befindliche salzsaure Salz zu zersetzen und so lange destillirt, bis das Destillat mit alkoholischer Platinchloridlösung keinen Niederschlag mehr gab, also ammoniakfrei war. Es wurde zunächst versucht durch directe fractionirte Destillation der vom Baryumchlorid und überschüssigem Baryhydrat abfiltrirte alkoholischen Lösung, eine Verbindung von constantem Siedepunkt zu isoliren. Aber nach Entfernung des Alkohols stieg das Thermometer allmählich ohne erkennbaren Haltepunkt von 100 auf 200°, so dass das basische Destillat offenbar ein Gemenge von primären, secundären und vielleicht tertiären Aminen darstellt, deren Trennung durch fractionirte Destillation auch bei Anwendung grösserer Mengen nicht zu gelingen pflegt. Es wurden deshalb die verschiedenen Fractionen wieder vereinigt, die Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, bis das Destillat nur noch ganz schwach alkalisch reagirte und die wässrige Lösung der übergegangenen Base mit Salzsäure neutralisirt. Da beim Eindampfen grösserer Mengen auf dem Dampfbade die Lösung sich dunkel färbte und schliesslich nur schwarze, amorphe Zersetzungsproducte zurückblieben, wurde die Flüssigkeit im Vacuum, nachdem zur Verhütung von Oxydation der Rest der enthaltenen Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, eingedampft und so ein fast farbloser Syrup erhalten, der im Exsiccator über Schwefelsäure krystallisirte. Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch, in Wasser, Alkohol und Alkoholäther leicht löslich und lässt sich deshalb nicht umkrystallisiren. Versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit einem Ueberschuss von Platinchlorid in Alkoholäther gelöst, so fällt

¹⁾ Diese Berichte XXI, 20.

²⁾ Diese Berichte VI, 1202.

ein hexagonal krystallisirtes Platinsalz aus, das in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich und nicht hygroskopisch ist. Dasselbe ist nach dem Auswaschen mit wenig Alkohol und Aether rein und gab bei der Analyse die folgenden Werte:

	Gefunden	Ber. für $[(C_2H_5O)_2CH.CH_2NH_2]_2H_2PtCl_6$
Pt	28.7	28.7 pCt.
N	3.96	4.15 »

Es ist demnach bei der Destillation mit Wasserdampf nur die primäre Base übergegangen; wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natronhydrat versetzt, so scheidet sich die Base als farbloses Oel von starkem Amingeruch auf der Flüssigkeit ab; dasselbe bildet mit wenig Wasser eine Emulsion, ist in mehr Wasser löslich und wird aus der Lösung durch Zusatz von festem Kali oder Natronhydrat wieder abgeschieden. Die Senfö- und Isonitrilreaction charakterisiren sie als primäres Amin; der Acetalcharakter der Base zeigt sich im Verhalten gegen ammoniakalisches Silbernitrat. Die wässrige Lösung der Base wirkt darauf nicht ein, hat man dieselbe jedoch vorher mit einem geringen Ueberschuss von Säure erwärmt, so tritt sofort Spiegelbildung beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung ein. Zur Reinigung durch Destillation reichte die geringe Menge nicht aus, und unterblieb deshalb zunächst die Analyse der freien Base, doch soll dieselbe demnächst in grösserer Menge dargestellt werden.

Wird eine wässrige Lösung der Base mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure destillirt, so lässt sich mittelst Wasserdampf aus der wieder alkalisch gemachten Flüssigkeit eine flüchtige Base übertreiben; beim Stehen verliert die wässrige Lösung ihre Alkalität und hinterlässt beim Verdampfen einen festen Rückstand. Ob das alkalische Destillat, wie zu erwarten Amidoaldehyd und der feste Rückstand das entsprechende Ketin ist, soll die weitere Untersuchung zeigen.

Es sei noch erwähnt, dass das β -Chlorpropionacetal, das man durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Akroleinlösung erhält, beim mehrstündigen Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100^0 ebenfalls eine Amidoverbindung lieferte.

Berlin, im Februar 1888. Laboratorium des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches.