

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{36}N_4O_7$.

Procente: C 60.40, H 6.9, N 10.8.

Gef. » » 60.16, » 6.9, » 10.8.

Durch stärkere Reductionsmittel geht der Azoxykörper in das

p-Azobenzoylaminoacetal,

$\ddot{N} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CNH \cdot CH_2 \cdot CH(O C_2H_5)_2$

$\ddot{N} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CNH \cdot CH_2 \cdot CH(O C_2H_5)_2$

über, zu dem auch directe Reduction des *p*-Nitrobenzoylaminoacetals führt. Zu dem Zwecke wurde der Nitrokörper in der 5fachen Menge Alkohol gelöst, Zinkstaub und Eisessig zugesetzt und das Gemisch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich erst gelb, dann roth und scheidet nach starker Concentration lange, schmale, carminrothe Blätter ab, welche nach wiederholtem UmkrySTALLISIREN den Schmelzpunkt 202.5° zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{36}N_4O_6$.

Procente: C 62.4, H 7.2, N 11.2,

Gef. » » 62.22, » 7.47, » 11.41.

Die Verbindung ist in Alkalien, Wasser und Aether nicht löslich, leicht hingegen in Alkohol.

566. Hans Heller: Ueber einige Derivate des Aminoaldehyds.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Nach den Beobachtungen von E. Fischer lässt sich das Aminoacetal mit den Aldehyden und Säurechloriden verbinden, und einige der so entstehenden Producte liefern bei der Spaltung durch Salzsäure die entsprechenden Derivate des Aminoaldehyds. Ich habe diese Reactionen auf den Anisaldehyd, Salicylaldehyd und die beiden zugehörigen Säuren angewendet.

p-Methoxybenzalaminoacetal,

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH(O C_2H_5)_2$.

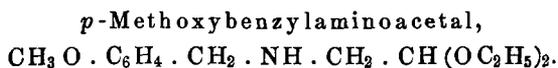
Anisaldehyd wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Aminoacetal versetzt. Das Gemisch trübt sich bald durch Abscheidung von Wasser. Wenn nach $\frac{1}{2}$ Stunde der Geruch des Aldehyds ganz verschwunden ist, wird das Oel mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum destillirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{21}NO_3$.

Procente: C 66.93, H 8.4, N 5.58.

Gef. » » 66.64, » 8.5, » 5.62.

Das farblose, bläulich fluorescirende Oel siedet bei 190° (corr.) unter 12 mm Druck und ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin leicht löslich. Von verdünnten Mineralsäuren wird es rasch in Anisaldehyd und Aminoacetal gespalten. Das Oxalat ist beständiger und schmilzt bei 138°.



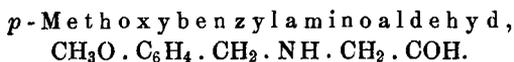
Wird aus der vorigen Verbindung ebenso dargestellt wie das Benzylaminoacetal¹⁾ aus dem Benzalaminoacetal durch Reduction mit Natrium in Alkohol. Das farblose, schwach riechende, fluorescirende Oel siedet bei 187° (corr.) unter 12 mm Druck.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_3$.

Procente: C 66.40, H 9.1, N 5.53.

Gef. » » 66.39, » 9.1, » 5.41.

Das Oxalat krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 174°.



1 Th. der vorigen Verbindung wird vorsichtig in 6 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1.19) gelöst, $\frac{3}{4}$ Stunden auf 50° erwärmt und dann die Lösung im Vacuum bei 40° verdampft. Der dunkelbraune Syrup scheidet bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure und Natronkalk das Hydrochlorat des Aldehyds in Krystallen ab, welche durch Waschen mit Aceton von der Mutterlauge befreit werden. Da sie schwer umzukrystallisiren sind, so wurden sie nach dem Trocknen im Exsiccator direct analysirt. Die Zahlen passen am besten auf einen Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$.

Procente: C 55.70, H 6.46, N 6.46, Cl 16.46.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 53.46, H 6.69, N 6.24, Cl 15.82.

Gef. » » 53.72, 53.10, 53.27, » 6.72, 6.72, 7.15, » 6.33, » 16.18.

Die Ausbeute betrug 40 pCt. des Acetals. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und reducirt stark die Fehling'sche Lösung. Durch Natronlauge oder Natriumacetat wird aus dem Salz der freie Aldehyd als amorphe, in Wasser wenig lösliche Substanz erhalten. Derselbe verliert beim Aufbewahren sein ursprüngliches Reductionsvermögen völlig. Durch Silberoxyd wird der Aldehyd in Anissäure und Glycocoll verwandelt.

Phenylhydrazon, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Das Hydrochlorat desselben fällt sofort als schwach gelbes

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 467.

krystallinisches Pulver, wenn man die etwa 10 procentige wässrige Lösung des salzsauren Methoxybenzylaminoaldehyds mit essigsäurem Phenylhydrazin versetzt. Das Salz krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden farblosen Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_3OCl$.

Procente: C 62.84, H 6.54, Cl 11.62.

Gef. » » 62.67, » 6.78, » 11.57.

Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und färbt sich gegen 150° braun. Mit Natronlauge liefert es das freie Hydrazon als gelbes Oel.

Anisylaminoacetal, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O C_2H_5)_2$.

In eine gut gekühlte Lösung von 30 g Aminoacetal in 200 ccm Aether wird eine Lösung von 20 g Anisylchlorid in 100 ccm Aether in nicht zu grossen Portionen eingetragen. Dabei scheiden sich erhebliche Mengen von salzsaurem Aminoacetal in glänzenden, weissen Blättchen ab. Bei ungenügender Kühlung fällt das salzsaure Aminoacetal als Oel aus, Die filtrirte Lösung wird zur Entfernung von etwa unverändertem Anisylchlorid und überschüssigem Aminoacetal zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Lässt man den Aether verdunsten, so hinterbleibt das Anisylaminoacetal als schwach gelb gefärbte, prismatische Nadeln; dieselben werden auf Thontellern von dem beigemengten Oel befreit. Die Ausbeute beträgt 25 g oder 80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{21}NO_4$.

Procente: C 62.92, H 7.87, N 5.24.

Gef. » » 62.60, » 8.21, » 5.26.

Das Anisylaminoacetal schmilzt zwischen 60 und 61° . In Wasser ist es fast unlöslich. In Alkohol und Aether löst es sich äusserst leicht, ein wenig schwerer in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther; in warmem Ligroin ist es ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in kaltem.

p-Methoxyhippuraldehyd, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COH$.

Anisylaminoacetal wird in der sechsfachen Menge gut gekühlter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) gelöst und die Flüssigkeit nach 3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur im Vacuum bei 40° concentrirt und stark abgekühlt. Dabei scheidet sich das Hydrochlorat des Methoxyhippuraldehyds in farblosen würfelförmigen Krystallen ab. Die Ausbeute ist sehr gut. Zur Analyse wurde dasselbe in Eisessig gelöst, mit Aether wieder abgeschieden und über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NO_3Cl$.

Procente: C 52.28, H 5.23, N 6.10, Cl 15.46.

Gef. » » 52.22, » 5.40, » 6.04, » 15.29.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung gegen 128° und ist in Wasser, Alkohol, Eisessig leicht löslich. Natriumcarbonat fällt den freien Aldehyd in amorphen Flocken, welche die Fehling'sche Lösung stark reduciren.

Phenylhydrazon, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Zu der kalten wässrigen Lösung des salzsauren Aldehyds fügt man die doppelte Menge Natriumacetat und dann essigsäures Phenylhydrazin. Es scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Oel aus, welches beim Reiben mit dem Glasstab sehr bald krystallinisch erstarrt. Das Product wird mit Wasser ausgewaschen und aus 30procentigem Alkohol oder auch aus Chloroform oder Benzol umkrystallisirt. Es bildet alsdann kleine, feine, farblose Nadeln, welche sich indessen sehr schnell röthlich färben. Das Phenylhydrazon ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Aceton, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Aether, sehr schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen färbt es sich braun, um bei 126° zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: N 14.84.

Gef. » » 14.94.

Oxim, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$. Dasselbe fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Aldehyd und salzsaurem Hydroxylamin bald in feinen weissen Nadeln aus. Es löst sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aceton, schwerer in kaltem Wasser, Benzol, und noch schwerer in Aether. Es schmilzt unter Zersetzung gegen 163° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 57.83, » 5.83, » 13.32.

m-Brom-*p*-methoxyhippursäure.

Dieselbe entsteht aus dem Methoxyhippuraldehyd durch Brom. Der salzsaure Aldehyd wird in Wasser gelöst, mit der doppelten Menge Brom versetzt und das Gemenge öfters geschüttelt. An Stelle des Broms tritt bald ein anderes Oel, wahrscheinlich ein Säurebromid, welches nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden auf Thon getrocknet, um das anhaftende Brom zu entfernen und wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ausbeute sehr gut.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$.

Procente: C 41.67, H 3.47, Br 27.77.

Gef. » » 41.87, » 3.67, » 27.57.

Die Säure bildet feine, weisse Nadeln, welche bei $161 - 162^{\circ}$ schmelzen und in heissem Wasser, Alkohol, Aceton ziemlich leicht, in Aether, Benzol und kaltem Wasser aber schwer löslich sind.

Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, sternförmig verwachsenen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9BrNO_4Ag$.

Procente: Ag 27.33.

Gef. » » 27.28.

Kupfersulfatlösung erzeugt in der neutralen Lösung des Ammoniumsalses einen amorphen, blaugrünen, in heissem Wasser schwer löslichen Niederschlag. Eisenchloridlösung giebt einen hellgelben, flockigen Niederschlag. Das Baryumsalz der Säure scheidet sich aus der heissen Lösung auf Zusatz von Baryumchlorid in schönen, grossen, weissen Nadeln ab, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Bleinitrat giebt kleine, feine, weisse, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Durch 5stündiges Erhitzen mit der 10fachen Menge rauchender Salzsäure auf 120° wird die Verbindung glatt gespalten. Dabei entsteht die bekannte Metabromanissäure.

o-Oxybenzalaminoacetal, $HO.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Dasselbe wird ebenso wie die Methoxyverbindung aus Salicylaldehyd und Aminoacetal dargestellt. Das goldgelbe, schwach riechende Oel siedet unter 15 mm Druck bei 188° (corr.) und krystallisirt bei guter Kühlung in prächtigen gelben Tafeln von 1–2 cm Durchmesser, welche bei 32° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}NO_3$.

Procente: C 65.82, H 8.02, N 5.9.

Gef. » » 66.08, » 8.30, » 6.2.

Das Oxalat bildet beständige feine Nadeln. Von Mineralsäuren wird die Verbindung rasch in die Componenten gespalten. In Alkalien löst sie sich. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam entsteht Salicylalkohol.

o-Oxybenzoylaminoacetal, $HO.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Gleiche Theile Salicylsäuremethylester und Aminoacetal werden 5 Stunden im Oelbad auf 120° erhitzt. Das gelbgefärbte, grünlich fluorescirende Oel wird zur Entfernung des unveränderten Aminoacetals mit Wasser gewaschen und sodann in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten wird das hinterbleibende Oel im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe enthält stets noch geringe Mengen unveränderten Salicylsäureesters, welche die Krystallisation verhindern. Um diese Beimengung zu entfernen, wird es in einer Kältemischung mit nicht zu grossen Mengen Ligroin tüchtig verrieben. Nachdem man das Ligroin einigemal erneuert hat, verwandelt sich das Oel in eine gelbgefärbte Krystallmasse, welche man, nachdem sie auf Thontellern von den öligen Beimengungen vollständig befreit worden

ist, aus siedendem Ligroin umkrystallisirt. Die Substanz bildet kleine, schwach gelb gefärbte, rhombische Blättchen, welche bei 54° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}NO_4$.

Procente: C 61.65, H 7.51, N 5.54.

Gef. » » 61.38, » 7.59, » 5.82.

Die Ausbeute betrug 40 pCt. der Theorie.

o-Oxyhippuraldehyd, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COH$.

Die vorige Verbindung wird in der 6fachen Menge stark gekühlter Salzsäure (1.19) gelöst. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde beginnt die Krystallisation des salzsauren Aldehyds. Derselbe wird nach 2 Stunden auf Glaswolle filtrirt, mit Salzsäure gewaschen und auf Thon getrocknet. Zur völligen Reinigung löst man in Wasser und fällt aus dem abgekühlten Filtrat durch Einleiten von Salzsäuregas.

Das Salz bildet schöne, weisse Tafeln, schmilzt gegen 150° unter Zersetzung, ist in Wasser und Alkohol leicht, in starker Salzsäure sehr schwer löslich und hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_9H_9NO_3 \cdot HCl$.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_3 \cdot HCl$.

Procente: C 50.11, H 4.64, Cl 16.47.

Gef. » » 50.00, » 4.77, » 16.29.

Der freie Aldehyd, welcher aus der mit Soda neutralisirten, concentrirten, wässrigen Lösung des Hydrochlorats ausgeäthert werden kann, ist ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup und reducirt sehr stark.

Das Phenylhydrazon bildet schwach gelbe Nadeln, welche bei 134° unter Zersetzung schmelzen. Das Oxim krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 142° .

567. Walter Alexander: Ueber die Phtalylverbindungen des Aminoacetals.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Phtalyldiaminoacetal, $C_6H_4(CONH \cdot CH_2 \cdot CH[OC_2H_5]_2)_2$.

1 Mol. Phtalylchlorid (1 Gew.-Theil) wurde zu 4 Mol. Aminoacetal (2.13 Gew.-Theilen) — beides in der zehnfachen Menge gewöhnlichen Aethers gelöst — langsam unter Eiskühlung und Umschütteln zugegossen. Am Ende dieser Operation schieden sich weisse Krystalle von salzsaurem Aminoacetal aus. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser gewaschen, um Aminoacetal zu entfernen, dann durch