

Durch mehrstündiges Kochen mit der 20-fachen Menge 2.5-procentiger wässriger Salzsäure wird das Acetal in Aldehyd zurückverwandelt, welcher noch zum sicheren Nachweis durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung in 2.4.6-Trimethylbenzoësäure übergeführt wurde.

Zum Vergleich wurde das

Benzdimethylacetal,  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3)_2$ ,

genau unter den gleichen Bedingungen dargestellt. Die Ausbeute an reinem Product betrug 53 pCt. des angewandten Aldehyds.

0.2567 g Sbst.: 0.6658 g  $CO_2$ , 0.1841 g  $H_2O$ .

$C_9H_{12}O_2$ . Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 70.74, » 7.97.

Das Acetal siedet constant bei 198 — 199° (Quecksilberfaden im Dampf) unter einem Druck von 762 mm. Wicke<sup>1)</sup>, welcher das Product zuerst aus Benzalchlorid darstellte, aber nicht analysirte, fand den Siedepunkt bei 208°. Der Grund dieser Differenz ist uns nicht bekannt.

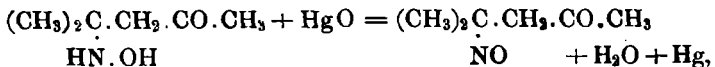
In der ersten Mittheilung wurde beiläufig erwähnt, dass der Zimmtaldehyd keine Neigung zur Acetalbildung zeige. Das ist ein Irrthum, welcher durch die Unbeständigkeit der Verbindung gegen salzsaures Hydroxylamin veranlasst wurde. In Wirklichkeit wird auch dieser Aldehyd schon bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholische Salzsäure acetalisirt, worüber demnächst ausführlich berichtet werden soll.

### 108. C. Harries und L. Jablonsky: Ueber $\beta$ -Nitrosoketone.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. März.)

Vor Kurzem<sup>2)</sup> haben wir mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd bei Gegenwart von Natriummethylat das Diacetonhydroxylamin, prächtige Nadeln Schmp. 52°, Sdp. 94 — 95° bei 9 — 10 mm Druck, entsteht. Dieses Diacetonhydroxylamin giebt bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung einen Nitrosokörper, das  $\beta$ -Nitrosoisopropylaceton:

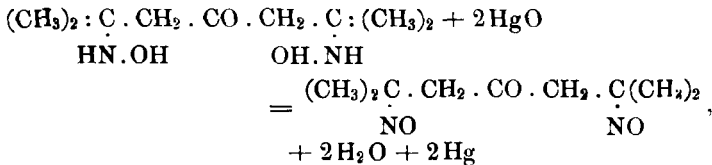


lange Prismen, die bei 75—76° unter tiefblauer Färbung schmelzen. Aus der Bildung dieser Nitrosoverbindung geht mit Sicherheit die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 102, 363.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2730.

Constitution des Diacetonhydroxylamins hervor, da nach O. Piloty und O. Ruff (diese Ber. 31, 221) nur tertiäre aliphatische Hydroxylamine zu Nitrosokörpern oxydirt werden können. Auch das Triacetondihydroxylamin<sup>1)</sup> wird bei gleicher Behandlung oxydirt. Wir erhielten das Dinitrosodiisopropylaceton



vom Schmp. 132—133°. Eine ausführliche Abhandlung über das Diacetonhydroxylamin und die verschiedenen Einwirkungsproducte von Hydroxylamin auf Mesityloxyd und andere ungesättigte Ketone wird binnen Kurzem erscheinen.

#### 104. C. Harries und T. Haga: Ueber die beiden inactiven 2.4-Diaminopentane.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]  
(Eingegangen am 17. März.)

Der Eine<sup>2)</sup> von uns hat gezeigt, dass bei der Reduction des Vinyldiacetonaminooxims, je nachdem man in der Wärme mit alkalischen oder in der Kälte mit sauren Mitteln arbeitet, zwei verschiedene, untereinander stereoisomere Aminopiperidine entstehen. Bei dem Bestreben, diese Reaction zu verallgemeinern, haben wir auch das Acetylaceton-dioxim nach der gleichen Methode untersucht.

Als Hauptproduct der Reduction des Acetylaceton-dioxims mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze erhält man ein 2.4-Diaminopentan, welches, über Baryumoxyd getrocknet, unter 11—12 mm Druck bei 41—42° als wasserklare, an der Luft rauchende Flüssigkeit siedet. Das Chlorhydrat besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  und krystallisirt in langen Prismen; Bromhydrat, Platinat und Chloraurat sind ebenfalls wohl charakterisirt. Der Diacetylkörper erstarrt in grossen dicken Prismen vom Schmp. 163° und ist fast unlöslich in Aether. Der Dibenzoylkörper  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$  krystallisirt in schönen Blättchen vom Schmp. 189°.

Bei der Reduction des Diacetylaceton-dioxims in der Kälte mit Natriumamalgam und 80-procentiger Essigsäure entsteht ein Gemisch von dem eben beschriebenen mit einem anderen 2.4-Diaminopentan. Die Trennung haben wir mittelst der Diacetylverbindungen bewirkt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2732

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 294, 336.