

brun qui se détruit très vite en dehors du contact de l'ozone«. Wir zogen deshalb die Notiz zurück, um zunächst den Autor zu ermitteln, waren dazu aber nicht im Stande und fanden die Beobachtung auch nirgends sonst erwähnt, veröffentlichen sie aber jetzt, weil wir gelegentlich darauf zurückzukommen gedenken.

Neu ist übrigens jedenfalls die Beobachtung, dass die Färbung des Kalis durch Ozon auch in wässriger Lösung eintritt.

512. Franz Henle: Reduction von Carbonsäure-Derivaten zu Aldehyden bezw. Aldehyd-Derivaten und zu Aminen.

[I. Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. August 1902.)

Um von einer Säure zum zugehörigen Aldehyd zu gelangen, wie mir dies in einem bestimmten Fall nothwendig erschien, stehen im Allgemeinen drei Wege zur Verfügung:

1. Reduction der Säure zum Aldehyd durch Destillation des Calciumsalzes mit Calciumformiat¹⁾.

2. Reduction (der Säure)²⁾, des Säure-Chlorids³⁾, -Anhydrids⁴⁾, (aromatischen)-Amids⁵⁾, oder eines Lactons⁶⁾ mit Natrium-Amalgam in saurer Lösung zum Alkohol, Oxydation des Letzteren zum Aldehyd. Als Zwischenproduct bei solchen Reductionen ist Aldehyd

¹⁾ Limpricht, Ann. d. Chem. 97, 368; Piria, Ann. d. Chem. 100, 104; Krafft, diese Berichte 13, 1413 [1880]; 16, 1716 [1883].

²⁾ Herrmann, Ann. d. Chem. 132, 75 [1864] erhielt bei der Reduction von Benzoësäure mit Natrium-Amalgam in saurer Lösung Benzylalkohol; hierbei trat Geruch nach Benzaldehyd auf.

³⁾ Baeyer, diese Berichte 2, 98 [1869]; A. Saytzeff, Ann. d. Chem. 171, 258 [1874]; diese Berichte 9, 1312 [1876].

⁴⁾ Linnemann, Ann. d. Chem. 148, 249 [1868]. Aldehyd wurde nur durch Geruch erkannt, nicht isolirt.

⁵⁾ Guareschi, diese Berichte 7, Ref. 1462 [1874], erhielt aus 45 g Benzamid 14 g Benzylalkohol und eine »Spur« Benzaldehyd. — Hutchinson, Berichte 24, 173 [1891].

⁶⁾ E. Fischer, diese Berichte 22, 2204 [1889]; 23, 373, 930 [1890].

mehrfach direct erhalten worden, aber — von den Lactonen der Zuckergruppe abgesehen — in so geringer Ausbeute, dass für die praktische Darstellung doch wohl nur der Umweg über den Alkohol in Frage kommt.

3. Reduction des Nitrils mit Zinn und Salzsäure¹⁾, oder Natrium und Alkohol²⁾ zum Amin, Verwandlung desselben in Alkohol und Oxydation des Letzteren zu Aldehyd.

Die Auffindung eines neuen Weges, der bei möglichst gelindem Eingriff in das Molekül die directe Reduction von Säurederivaten zu Aldehyden oder Aldehyd-Derivaten mit entsprechender Ausbeute gestatten würde, dürfte ein gewisses Interesse besitzen. (So versuchte H. Wislicenus³⁾, durch Reduction von Säureamiden mittels Aluminium-Amalgam zum Aldehyd zu gelangen, bislang aber ohne erheblichen praktischen Erfolg.)

Ich ging nun von dem Gedanken aus, dass eine derartige directe Reduction durch solche Löslichkeitsbedingungen begünstigt werden muss, welche es ermöglichen, den jeweils gebildeten Aldehyd aus der Reaktionsmasse sofort wieder zu entfernen, ehe er weiter verändert wird. Ein Ausgangsmaterial von den erforderlichen Eigenschaften schienen mir die salzsauren Imidoäther, $R.C \begin{smallmatrix} \leftarrow NH.HCl \\ \leftarrow OC_2H_5 \end{smallmatrix}$ zu sein, die nach Pinner⁴⁾ aus fast allen einfacheren Säurenitrilen durch Addition äquimolekularer Mengen Alkohol und Salzsäuregas in der Kälte leicht und quantitativ zu erhalten sind. Ihre allerdings sehr unbeständige wässrige Lösung sollte sich durch portionenweise Zugabe von Natriumamalgam und verdünnter Mineralsäure reduciren lassen⁵⁾, der jedesmal entstehende Aldehyd, wenn in Wasser schwer löslich, ausgeäthert, allgemein aber in Form seines Phenylhydrazons bzw. Semicarbazons ausgefällt werden können. Dies tritt in den von mir bis jetzt untersuchten Fällen auch thatsächlich ein. Unvermeidliche Unterbrechung der Arbeit veranlasst mich, dass noch sehr geringe experimentelle Material zu veröffentlichen.

1) Mendius, Ann. d. Chem. 121, 129 [1862].

2) Ladenburg, diese Berichte 18, 2956 [1885].

3) Journ. für prakt. Chem. 54, 61 [1896].

4) Diese Berichte 16, 353 [1883]; Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1902.

5) Intermediär entsteht wohl nicht fassbarer Amidoäther, $R.CH \begin{smallmatrix} \leftarrow NH_2 \\ \leftarrow OC_2H_5 \end{smallmatrix}$, der sofort in Alkohol und Aldehydimid zerfällt, welches Letzteres zu Ammoniak und Aldehyd verseift wird; oder er wird vielleicht umgekehrt zuerst zu Ammoniak und einem Halbacetal, $R.CH \begin{smallmatrix} \leftarrow OH \\ \leftarrow OC_2H_5 \end{smallmatrix}$, verseift, das sich dann seinerseits in Alkohol und Aldehyd spaltet.

Reduction¹⁾ von salzsaurem Benzimidoäther zu Benzaldehyd.

In einem Scheidetrichter zu 1 L wurden 20 g fein gepulverter salzsaurer Benzimidoäthyläther, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NH \cdot HCl \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix}$, in 20 ccm Wasser und 20 ccm 30-procentiger Schwefelsäure (ohne Erwärmen) gelöst, mit 150 ccm Aether überschichtet und mit 400 g 3-procentigem Natrium-Amalgam, sowie weiteren 120 ccm Säure in 20 Portionen zu je 20 g und 5–10 ccm versetzt, wobei jedesmal vorübergehend Gelbfärbung und geringe Temperaturerhöhung auftrat. Die Reaction darf nie alkalisch werden.

Während der Gasentwicklung wurde jedesmal ein Luftkühlrohr aufgesetzt, nach Beendigung derselben, vor dem nächsten Zusatz, wurde kräftig durchgeschüttelt. Nachdem je 100 g Amalgam und 30 ccm Schwefelsäure eingetragen waren, wurde jeweils das Quecksilber abgelassen, der Aether abgegossen und durch neuen ersetzt. (Dauer der Operation ca. 2 Stdn.).

Die drei ersten Aetherauszüge, vereinigt, mit Sodalösung ausgeschüttelt und abgedampft, lieferten ca. 7 g fast farbloses, nach Benzaldehyd riechendes Oel, das beim Schütteln mit Bisulfitlösung sofort zu einem weissen Krystallbrei erstarrte. Das mit Alkohol und Aether gewaschene Additionsproduct (ca. 10 g) wurde in der üblichen Weise durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; durch Ausäthern, Waschen mit Sodalösung, Trocknen mit Kaliumcarbonat, Abdampfen und Rectificiren, wurden 2.7 g eines bei 174–178° (uncorr.) übergehenden farblosen Oeles erhalten, das zweifellos als Benzaldehyd erkannt wurde (Sdp. 179°). Die Ausbeute betrug also 23.5 pCt. der Theorie.

(Der vierte der oben erwähnten Aetherauszüge, zur Controlle für sich behandelt, ergab nur geringen Rückstand und dieser nur ganz wenig Bisulfit-Additionsproduct.)

Zur Identificirung wurde der erhaltene Benzaldehyd noch einmal in sein Bisulfit-Additionsproduct, ferner in das Benzalphenylhydrazon (Schmp. 156°), das Benzalsemicarbazon (Schmp. ca. 214°) und das Dibenzalaceton²⁾ (Schmp. 112°) übergeführt, und Vergleich und Mischprobe mit Controllpräparaten vorgenommen.

¹⁾ Welcher Bruchtheil des Natrium-Amalgams in saurer Lösung zur Reduction ausgenutzt wird, wurde dadurch ermittelt, dass bei zwei auf einander folgenden Versuchen das entwickelte bzw. verdrängte Gas (H₂ + Luft) im Eudiometer aufgefangen wurde, erst ohne, dann unter Zusatz des zu reduci- renden Körpers. Das Verhältniss der Gasvolumina ergab, dass bei den oben eingehaltenen Bedingungen, ca. 1/3 des entwickelten Wasserstoffs absorbirt wird.

²⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 223, 141 [1884].

Der Versuch wurde etwas variirt mehrfach ausgeführt, lässt sich aber sicher noch verbessern.

Ueberführung von salzsaurem Benzimidoäther in Benzalphenylhydrazon.

Die Lösung von 5 g salzsaurem Benzimidoäther in 5 ccm Wasser und 5 ccm 30-procentiger Schwefelsäure wird mit der filtrirten Lösung von 5 g Phenylhydrazin in 40 ccm Wasser und 10 ccm 30-procentiger Schwefelsäure vermischt und mit 100 g 3-procentigem Natriumamalgam und 50 ccm 30-procentiger Schwefelsäure — beides in kleinen Portionen — binnen 10 Min. unter Wasserkühlung versetzt. Die Reaction muss immer sauer bleiben.

Schon nach den ersten Zusätzen scheidet sich im Verlauf weniger Secunden ein voluminöser, gelblich-weisser Niederschlag von Benzalphenylhydrazon aus, der, nach dem Ablassen des Quecksilbers und Verdünnen mit Wasser, leicht filtrirbar ist. Die Ausbeute an lufttrocknem Rohproduct ist 5 g und somit quantitativ. Umkrystallisirt aus Sprit: Schmp. 156°, Mischprobe mit Controllpräparat (156°) ergibt die Identität.

Dieser Reductionsversuch lässt sich übrigens qualitativ ohne Einhaltung bestimmter Bedingungen in wenigen Secunden im Reagensglase ausführen.

Ueberführung von salzsaurem Benzimidoäther in Benzalsemicarbazon.

Die Lösung von 5 g salzsaurem Benzimidoäther in 10 ccm Wasser und 5^{ccm} 30-procentiger Schwefelsäure wird mit einer Lösung von 5 g salzsaurem Semicarbazid in 10 ccm Wasser vermischt und, wie oben, mit 100 g Natrium-Amalgam (3-proc.) und 50 ccm 30-procentiger Schwefelsäure unter guter Wasserkühlung reducirt. Während dieser Operation scheidet sich Benzalsemicarbazon in dichten, weissen Flocken aus. Ziemlich reines Rohproduct, im Exsiccator getrocknet: 2.3^g, somit 52 pCt. der Theorie. Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirbar. Schmp. ca. 214°. Vergleich und Mischprobe mit zur Kontrolle dargestelltem Benzalsemicarbazon bestätigten die Identität.

Die leichte Verseifbarkeit des Semicarbazons durch verdünnte Mineralsäure erklärt die geringere Ausbeute gegenüber dem Phenylhydrazon.

Ueberführung von salzsaurem Acetimidoäther¹⁾ in Aethyldenphenylhydrazon.

Zur filtrirten Lösung von 5 g Phenylhydrazin in 40 ccm Wasser und 60 ccm Schwefelsäure (30-procentig) werden 5 g fein gepulverter

¹⁾ Uebergiesst man ein Gemenge von salzsaurem Acetimidoäther und Natrium-Amalgam im Reagensglase mit wenig 30-procentiger Schwefelsäure, so tritt unter Erhitzung unverkennbar starker Geruch nach Acetaldehyd auf.

salzsaurer Acetimidoäther, sowie nach und nach 200 g 3-procentiges Natrium-Amalgam — unter Kühlung durch Kältemischung — zugegeben. Es tritt zuerst weissliche Trübung, sodann feinflockiger, zuletzt oft plötzlich compact werdender Niederschlag von Aethylidenphenylhydrazon auf, leicht filtrirbar. Rohproduct im Exsiccator getrocknet: 2.2 g = 40 pCt. der Theorie. Umkrystallisirt aus Gasolin, bildet der Körper zuerst farblose, allmählich gelb werdende Blättchen vom Schmp. ca. 75—80°¹⁾, die an der Luft bald zerfliessen.

0.1354 g Sbst.: 26.2 ccm N (18°, 715 mm).

$C_8H_{10}N_2$. Ber. N 20.90. Gef. N 21.00.

Jedenfalls beweisen die Versuche, dass die Reduction von salzsauren Imidoäthern zu Aldehyd-Derivaten sowohl in der aromatischen als aliphatischen Reihe möglich ist, die Reducirbarkeit im Princip also der Gruppe $C \begin{matrix} \text{NH.HCl} \\ \text{<} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ an sich zukommt²⁾, wenn auch der die vierte Kohlenstoffvalenz absättigende Rest wesentlichen Einfluss auf die Leichtigkeit, mit der die Reaction eintritt, und auf den Betrag der Ausbeute haben wird. Je nach der Beständigkeit des Imidoätherchlorhydrats und dem Charakter des erwarteten Aldehyds wird das eine oder andere der beschriebenen Verfahren anzuwenden sein.

Aus den Phenylhydrazonen bezw. Semicarbazonen sind die Aldehyde zugänglich. Da nach Tafel³⁾ Phenylhydrazone in Eisessig und Alkohol durch Natrium-Amalgam zu Aminen reducirt werden, ist gleichzeitig ein neuer, durchweg niedere Temperaturen gestattender Weg zur Darstellung primärer Amine aus den Nitrilen vom gleichen Kohlenstoffgehalt gegeben. (Nitrile werden ohne den Umweg über die Imidoäther von Natrium-Amalgam nicht zu Aminen reducirt).

In alkalischer⁴⁾, essigsaurer oder durch Magnesiumsulfat nahezu neutral gehaltener Lösung verläuft die Einwirkung von Natrium-Amalgam auf Imidoäther völlig anders, scheinbar nicht glatt. Sie wurde nicht näher untersucht.

Anwendung der gegen Wasser beständigeren Imidoäther mit höheren angelagerten Alkoholresten⁵⁾ wird vielleicht in manchen

Die Hauptreaction ist aber Verseifung des Imidoäthers zu Ammoniak und Essigester. Auf Versuche zur directen Gewinnung des Acetaldehyds wurde daher verzichtet.

¹⁾ Vergl. E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 136 [1878].

²⁾ Von den Säure-Amiden sind nach den Untersuchungen von E. Fischer, diese Berichte 23, 933 [1890], einerseits und Hutchinson, diese Berichte 24, 173 [1891], andererseits nur die mit einem aromatischen Rest direct an der CONH₂-Gruppe durch Natrium-Amalgam und Säure reducirbar.

³⁾ Diese Berichte 22, 1854 [1889].

⁴⁾ Vergl. Hutchinson, diese Berichte 24, 173 [1891].

⁵⁾ Vergl. Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate, S. 6.

Fällen zu günstigeren Resultaten führen. (Der von mir dargestellte salzsaure Benzimidobenzyläther lässt sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren und liefert Benzaldehyd-Phenylhydrazon und -Semicarbazon.)

Reduction von salzsaurem Benzamidin zu Benzylamin.

5 g salzsaures Benzamidin, aus salzsaurem Benzimidoäther durch Stehenlassen mit alkoholischem Ammoniak dargestellt¹⁾, wurden im Scheidetrichter in 30 ccm Wasser gelöst und unter Wasserkühlung und zeitweisem Schütteln mit 200 g 3-procentigem Natrium-Amalgam und 30 ccm 38-procentiger Salzsäure versetzt. Die Reaction muss stets sauer sein. Die anfangs auftretende Gelbfärbung verschwand zuletzt wieder.

Die saure Flüssigkeit gab an Aether so gut wie nichts ab, die alkalisch gemachte lieferte I) 1.6 g eines farblosen Oeles, Sdp. 182—196°, II) einige Tropfen eines gelben, bei ca. 240° übergehenden Oeles, III) festen, dunklen, in Salzsäure unlöslichen Rückstand. Fraction I, nochmal destillirt, ergab 1.3 g ziemlich scharf bei 180° siedende farblose Flüssigkeit, die, in Wasser klar löslich, mit concentrirter Salzsäure rauchte, ein in Alkohol und sehr leicht in Wasser lösliches Chlorhydrat, Schmp. 245—247°, ein in Wasser schwer lösliches Pikrat, endlich ein Caramat (Schmp. ca. 80—90°) lieferte. Es waren somit ca. 38 pCt. der Theorie an freiem Benzylamin entstanden. Durch einige Abänderungen wäre die Ausbeute sicher noch zu verbessern.

Ich gedenke, die Untersuchung auch auf Dialdehyde, Aldehydsäuren etc., sowie auf andere Arten von Säurederivaten auszudehnen.

513. E. Vahlen: Ueber Morphigenin und Epiosin.

[Aus dem pharmakologischen Institut in Halle a. S.]

(Eingegangen am 2. August 1902.)

Eine Abhandlung von R. Pschorr, die in dem am 26. vorigen Monats ausgegebenem Hefte dieser Berichte erschienen und mit dem Titel: »Ueber das 9-Amino-10-Oxyphenanthren (Vahlen's »Morphigenin«) und 9.10-Diaminophenanthren« versehen ist, veranlasst mich zu folgenden Erklärungen.

In meiner Abhandlung: »die chemische Constitution des Morphins in ihrer Beziehung zur Wirkung«²⁾ habe ich den Beweis geliefert, dass nicht der Morpholinring im Morphinmolekül, sondern der Phenanthrenring der physiologisch in Betracht kommende Theil dieses

¹⁾ Ebenda, S. 9.

²⁾ Archiv für exper. Pathol. und Pharmacol. Bd. XLVII, 368.