

Verbindung kleine Mengen eines Dichlorides beigemischt waren. Jedenfalls aber ist das Salz sauerstofffrei; bei der Behandlung mit Ammoniak und Aether giebt es wie die übrigen Salze das Phenylimid.

0.2566 g Sbst.: 0.7559 g CO<sub>2</sub>, 0.1295 g H<sub>2</sub>O. — 0.2481 g Sbst.: 8.9 ccm N (13°, 717 mm). — 0.2177 g Sbst.: 6.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>NCI. Ber. C 81.19, H 5.41, N 3.79, Cl 9.61.  
Gef. » 80.34, » 5.61, » 4.01, » 9.95.

#### *p*-Anilido-triphenylcarbinol-methyläther.

Als das Phenylimid in der zehnfachen Menge Holzgeist gelöst wurde, war die Lösung nach wenigen Stunden entfärbt, und das Additionsproduct krystallisirte in farblosen Tafeln heraus, welche nach dem Trocknen im Vacuum analysirt wurden.

0.2272 g Sbst.: 0.7104 g CO<sub>2</sub>, 0.1306 g H<sub>2</sub>O. — 0.2469 g Sbst.: 8.6 ccm N (10°, 719 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>ON. Ber. C 85.48, H 6.30, N 3.84.  
Gef. » 85.28, » 6.39, » 3.95.

Die Verbindung schmilzt bei 127°; sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Aether, schwieriger in kaltem Holzgeist. Bei der Behandlung mit Säuren, selbst mit Eisessig, wird sie leicht unter Regenerirung von Salzen des Phenylimids verseift.

## 92. C. Harries und Paul Reichard:

### Ueber eine neue Darstellungsweise der Aminoaldehyde.

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die Ozon-Oxydationsmethode<sup>1)</sup> lässt sich mit Vorthheil zur Darstellung der bisher so schwer zugänglichen, höchst empfindlichen Aminoaldehyde verwenden, wenn man als Ausgangsmaterial die ungesättigten Amine benutzt.

#### Oxydation von Allylamin.

Zunächst haben wir das Allylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen. Für diese Oxydation ergaben sich nach früheren Erfahrungen drei Gesichtspunkte:

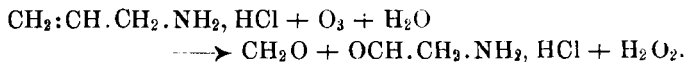
<sup>1)</sup> C. Harries, diese Berichte 36, 1933, 2998, 3001, 3658 [1903]. Eine theoretische Erörterung über die Wirkungsweise des Ozons wird alsbald folgen, nachdem jetzt eine Reihe der peroxydartigen Zwischenproducte isolirt sind; die früher gegebene Interpretation erleidet dadurch eine wesentliche Modification.

1. Einwirkung von Ozon auf freies Allylamin ohne Verdünnungsmittel.
2. Einwirkung von Ozon auf freies Allylamin in wässriger Lösung.
3. Einwirkung von Ozon auf salzsaures Allylamin in wässriger Lösung.

Wir haben bereits alle drei Einwirkungsarten untersucht, genauer indessen nur die Letzte verfolgt.

Ueber zwei verschiedene Aminoacetaldehyde.

Leitet man in eine wässrige Lösung von Allylaminchlorhydrat Ozon ein, so bemerkt man nach kurzer Zeit, dass dieselbe stark Fehling'sche Lösung reducirt — ein Zeichen, dass die Aldehydspaltung vor sich gegangen ist; daneben lässt sich Wasserstoffsperoxyd nachweisen. Die Reaction erfolgt folgendermaassen:

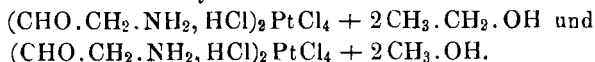


5 g Allylamin in 15 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, sind nach 2½ Stunden vollständig oxydirt. Die klare Flüssigkeit wird nunmehr *in Vacuum* bei 35° eingedampft, wobei das Wasserstoffsperoxyd und auch durch die Gegenwart der Salzsäure aller Formaldehyd in den Vorlauf übergetrieben wird. Es hinterbleibt ein dicker, öliges, bei vorsichtigem Arbeiten farblosers Rückstand: das Chlorhydrat des Aminoacetaldehyds. Dasselbe konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Nimmt man dieses dicke Oel in wenig Wasser auf und versetzt es mit Platinchlorid, so krystallisirt sofort ein hellgelber Brei von schönen zerschlossenen Tafeln heraus. Dieselben ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

0.2048 g Sbst.: 0.0751 Pt. — 0.2141 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 758 mm).  
 (CHO.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 36.91, N 5.32.  
 Gef. » 36.68, » 5.19.

Daraus geht hervor, dass hier ein normales Platinat des Aminoacetaldehyds vorliegt.

Nun hat Emil Fischer<sup>1)</sup> früher bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über den Aminoacetaldehyd gezeigt, dass diese Verbindung, wenn man sie aus dem Aminoacetal durch Verseifen mit Salzsäure in Freiheit setzt, kein schwer lösliches Platinat in wässriger Lösung liefert. Nimmt man aber das ölige Chlorhydrat in Alkohol oder Methylalkohol auf, so krystallisiren Platinate, welche die Elemente des Aethylalkohols oder Methylalkohols enthalten:



<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 26, 92 [1893].

Es sind also Platinate von Halbacetalen des Aminoacetaldehyds,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ . Um zu prüfen, ob sich der von uns gewonnene Aminoaldehyd analog verhielt, nahmen wir das ölige Chlorhydrat ebenfalls in Alkohol auf und fügten zu der alkoholischen Lösung Platinchlorid. Zu unserem Erstaunen zeigte sich aber bei der Analyse, dass das so gewonnene, in dreieckigen Prismen krystallisierende Doppelsalz nicht identisch mit dem Fischer'schen alkoholhaltigen Platinat war, sondern genau so wie die aus der wässrigen Lösung gewonnene Verbindung, also normal, zusammengesetzt war.

Aus diesem Grunde erschien es wünschenswerth, den Aminoacetaldehyd nach dem Fischer'schen Verfahren aus Aminoacetal <sup>1)</sup> darzustellen, um die beiden Verbindungen verschiedener Herkunft genauer mit einander zu vergleichen. Dabei hat sich Folgendes herausgestellt:

Fügt man zu einer concentrirten Lösung des Aminoacetaldehydchlorhydrats, nach E. Fischer bereitet, Platinchlorid, so erhält man keine Abscheidung eines Platinats unter Umständen, wo man bei dem unsrigen sicher eine solche erreichen würde.

Verdunstet man dann aber die mit überschüssigem Platinchlorid versetzte, wässrige Lösung des Aminoacetaldehyds von Fischer im Vacuumexsiccator, so bildet sich als Rückstand ein festes, wenn auch nur undeutlich krystallinisches Platinat. Zur Reinigung wurde dasselbe mit wenig Alkohol gewaschen; bei der Analyse zeigte es sich, dass nach dieser Methode ebenfalls eine normal zusammengesetzte, alkoholfreie Platindoppelverbindung gewonnen werden kann.

0.2511 g Sbst.: 0.0939 g Pt. — 0.1410 g Sbst.: 6.5 ccm N (22°, 763 mm).

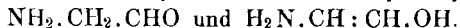
( $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 36.91, N 5.32.

Gef. » 37.41, » 5.27.

Nun sind die beiden Platinate mit einander verglichen worden; hierbei haben wir beobachtet, dass sie verschiedene Löslichkeit und verschiedene Schmelzpunkte besitzen. Das nach der Ozonmethode gewonnene Platinat schmilzt bei ca. 185° unter Zersetzung, das aus dem Aminoacetal bei 125°; bis über 185° erhitzt, zersetzt es sich nicht. Die Löslichkeit beider Salze liess sich nicht genau bestimmen, da sie beide von kaltem Wasser sehr schwer aufgenommen werden und sich dabei allmählich zersetzen. In siedendem Wasser rasch erhitzt, lösen sie sich beide unzersetzt; das Platinat aus dem Aminoacetal ist aber schwerer löslich als dasjenige aus dem Allylamin. Die Krystallform ist sehr verschieden: das Letztere krystallisirt in glänzenden Blättchen, während das erstere aus wenig heissem Wasser in kleinen undeutlichen Prismen oder Täfelchen herauskommt.

<sup>1)</sup> Das Aminoacetal verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Fritsch aus Marburg.

Hiernach liegen also zwei deutlich verschiedene Platinate isomerer Zusammensetzung vor. Die Ursache der Isomerie könnte man auf zweierlei Ursachen zurückführen. Aus der Formel des Aminoacetaldehyds lassen sich zwei mit einander tautomere Formen ableiten, diejenige des wahren Aldehyds und die der Oxymethylenverbindung:

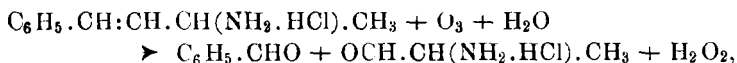


Aus der leichten Additionsfähigkeit für Alkohol könnte hervorgehen, dass der Körper aus Aminoacetal die Oxymethylenverbindung ist. Andererseits ist es natürlich auch möglich, dass der eine Aldehyd mono-, der andere di-molekular ist. Letzteres dürfte wohl der Aldehyd aus Aminoacetal sein, weil seine Bereitung weniger glatt ist. Indessen spricht seine Darstellungsweise, Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Stehenlassen mit rauchender Salzsäure in der Kälte, eher für eine Depolymerisation. Denn Formaldehyd wird z. B. durch Eindampfen mit Salzsäure in monomolekularen Zustand übergeführt, also depolymerisirt. Wenn wirklich hier zwei Isomere in der oben formulierten Weise vorliegen sollten, so wäre damit der erste Fall dafür erbracht, dass Aldehyd- und Oxymethylen-Gruppe nicht identisch sind. Die Untersuchung wird in diesem Sinne fortgeführt werden.

Bei der Oxydation von freiem Allylamin in wässriger Lösung entsteht ebenfalls Aminoacetaldehyd; bisher ist es aber nicht gelungen, ihn daraus rein zu isoliren; beim Eindampfen der Lösung im Vacuum entsteht ein dunkles, nach Pyrazin riechendes Oel.

Bei der Einwirkung von Ozon auf freies Allylamin ohne Lösungsmittel unter starker Kühlung bildet sich ein dickes, gelbes Oel, anscheinend eine peroxyartige Verbindung.

Das  $\alpha$ -Aminopropionaldehyd-chlorhydrat kann auf analogem Wege aus Phenylaminobuten-chlorhydrat,



welches der Eine von uns kürzlich in Gemeinschaft mit de Osa<sup>1)</sup> beschrieben hat, in wässriger Lösung gewonnen werden. Beim Eindampfen der oxydirten, vom abgeschiedenen Benzaldehyd befreiten Lösung hinterbleibt ein gelber, stark Fehling'sche Lösung reducirender Syrup, der nach kurzer Zeit in langen Nadeln zum Chlorhydrat des  $\alpha$ -Aminopropionaldehyds erstarrt. Es ist wahrscheinlich, dass sich nach diesem Verfahren eine Reihe noch nicht bekannter Aminoaldehyde<sup>2)</sup> bereiten lassen wird.

<sup>1)</sup> Harries und de Osa, diese Berichte 36, 3002 [1903].

<sup>2)</sup> Vergl. Wohl, diese Berichte 34, 1914 [1901].