

oxyd enthalten, niemals soll in den Vacuummesser unnothig Luft hineingelassen werden, der Hahn *m* ist ausser im Augenblicke der Druckmessung geschlossen zu halten, und es ist auch rathsam, zwischen dem ganzen Apparat und der Wasserstrahlpumpe ein Chlorcalciumrohr einzuschalten.

726. A. Wohl: Ueber Amido-acetale und Amido-aldehyde. II.

[Mitth. aus d. Organ.-chem. Laborat. der Tech. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 14. December 1905.)

Die Versuche über Amidoacetale und Amidoaldehyde, über welche ich vor vier Jahren berichtet habe ¹⁾, sind inzwischen mit einer Reihe von Mitarbeitern weitergeführt worden und sollen nach Abschluss noch schwebender Arbeiten an anderer Stelle im Zusammenhange ausführlich beschrieben werden. Hier sei mitgetheilt, dass es im Laufe der Untersuchung gelungen ist, den γ -Amidobutyraldehyd in Pyrrolidin überzuführen, von Imidodialdehyden aus zu hydrirten Aldehyden der Pyridinreihe zu gelangen und diese und danach auch einen Amidoaldehyd der Fettreihe in freiem Zustande zu gewinnen.

Die Untersuchung des γ -Amidobutyraldehyds hatte Hr. Schäfer ²⁾ begonnen, Hr. Thiele ³⁾ fortgesetzt. Die hydrirten Aldehyde der Pyridinreihe sind von W. Hertzberg ⁴⁾ und weiterhin von M. S. Losanitsch bearbeitet worden, dem auch die Darstellung freier Amidoaldehyde geglückt ist. Die experimentellen Daten, die mit den oben genannten Ergebnissen in unmittelbarem Zusammenhang stehen, sind in den folgenden drei Abhandlungen zusammengestellt; bezüglich zahlreicher, weiter dargestellter Derivate der beschriebenen Verbindungen sei auf die spätere Publication verwiesen.

Ausgangspunkt aller Versuche ist das β -Chlor-propionacetal, $\text{ClCH}_2\text{.CH}_2\text{.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$. Wie früher angegeben (l. c.), wird dasselbe durch Cyannatrium in das Cyanid, $\text{N:C.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$, und dieses durch Reduction in das Amidobutyracetal, $\text{H}_2\text{N.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$, übergeführt.

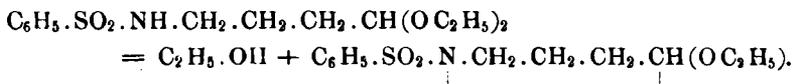
Die hydrolytische Spaltung des Acetals führt nun zu sehr veränderlichen Salzen des freien γ -Amidobutyraldehyds; nur das Platinchloriddoppelsalz eignet sich einigermaassen zur Analyse. Die er-

¹⁾ Diese Berichte 34, 1914 [1901]. ²⁾ Vergl. Diss. Berlin 1902.

³⁾ Vergl. Diss. Berlin 1905.

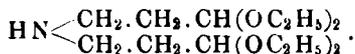
⁴⁾ Vergl. Diss. Berlin 1903.

wartete Pyrrolidinbildung aus den Aldehydsalzen unter Wasserabspaltung konnte ohne weiteres nicht erzielt werden. Erst als ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch reactive Substituenten ersetzt wurde, war die Beweglichkeit des zweiten Wasserstoffatoms so weit erhöht, dass Condensation eintrat. So lieferte dann z. B. das Benzolsulfonylamidobutyralacetal bei der Spaltung mit Säure das Benzolsulfonyläthoxyppyrolidin entsprechend der Gleichung:

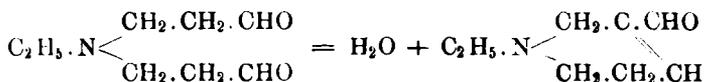


Das so erhaltene Sulfamid gab bei der Reduction mit Natrium in Amylalkohol ¹⁾ unter gleichzeitigem Ersatz der Benzolsulfonyl- und Äthoxyl-Gruppe durch Wasserstoff Pyrrolidin. Versuche, das Isopyrrolin zu fassen, dessen primäre Entstehung anzunehmen ist, haben noch nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt.

Die weiteren Versuche gehen von Amidoacetalen der C₃-Reihe aus. Die Einwirkung des β-Chlorpropionacetals auf Ammoniak lieferte, wie schon früher angegeben worden ist, ausser dem damals beschriebenen β-Amidopropionacetal in beträchtlicher Menge die secundäre Base:



Wird dieses Doppelacetal mit Salzsäure gespalten, so bleibt der entsprechende Dialdehyd nicht erhalten, sondern ähnlich, wie sich nach Baeyer und von Liebig ²⁾ der Adipinsäuredialdehyd zum Cyclopentenaldehyd zusammenschliesst, so liefert auch hier der Imidodialdehyd unter Wasserabspaltung einen Monoaldehyd, der sich als Hydrochlorat eines Nitrophenylhydrazons charakterisiren lässt. Glatte verläuft die Condensation bei vorheriger Substitution des Imidwasserstoffs z. B. durch Aethyl. Aus β-Chlorpropionacetal und Aethylamin wurden die secundäre Base C₂H₅·NH·CH₂·CH₂·CH(OC₂H₅)₂ und die tertiäre Base, C₂H₅·N $\begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{cases}$ erhalten. Die Letztere führt bei der Spaltung mit Säuren zu dem gut krystallisirten Hydrochlorat eines äthylirten Tetrahydro-β-pyridinaldehyds, entsprechend der Gleichung:

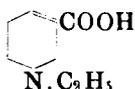


¹⁾ Vergl. Marekwald und Ellinger, diese Berichte 26, 99 [1893].

²⁾ Diese Berichte 31, 2106 [1898].

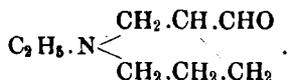
Zur weiteren Charakterisirung der Verbindung als Monoaldehyd boten sich zunächst auch nur das Platindoppelsalz und das Hydrochlorat des Nitrophenylhydrazons dar.

Soweit war diese Untersuchung in Gemeinschaft mit W. Hertzberg geführt worden. In Gemeinschaft mit Losanitsch wurde dann gefunden, dass der äthylirte Tetrahydro- β -pyrindinaldehyd ausser zahlreichen anderen Derivaten auch in salzsaurer Lösung direct das Chlorhydrat seines Oxims liefert; dasselbe ist ein β -Oxim, da es eine beständige Acetylverbindung bildet. Thionylchlorid führt das Oxim in das Nitril der Säure



über, die sich zuvor bei zahlreichen Versuchen directer Oxydation aus dem Aldehyd nicht hatte erhalten lassen. Zur Zeit ist Hr. Johnson mit entsprechenden Versuchen in der Methylreihe beschäftigt, um diese Methylverbindungen mit den Arecaalkaloïden bekannter Structur zu vergleichen.

Entsprechend der Erfahrung, dass α, β -ungesättigte Aldehyde, wenn sie nicht aromatische Gruppen enthalten, der directen Acetalisirung nicht zugänglich sind, versagen auch beim Tetrahydropyridinaldehyd die allgemeinen Methoden der directen Acetalbildung. Doch kann ebenso wie beim Acroleïn, Crotonaldehyd etc. mit Alkohol und Salzsäuregas ein β -Chloraldehydacetal, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \end{array}$, erhalten werden. Die Reduction nach Ladenburg mit Natrium und Alkohol liefert unter Herausnahme des Chloratoms die Hexahydroverbindung, das Acetal des β -Piperidinaldehyds, die hydrolytische Spaltung dann das syrupöse Hydrochlorat des entsprechenden Aldehyds:



Die Amidoaldehyde und ihre Substitutionsproducte sind sonst meist als Platindoppelsalze rein dargestellt worden. Nur vom Hippursäurealdehyd hat E. Fischer ein Hydrochlorat, vom β -Amidopropionaldehyd Wohl und Wohlberg ein Oxalat beschrieben. Versuche, die entsprechenden Amidoaldehyde in freiem Zustande herzustellen, sind erst recht an der ungemainen Zersetzlichkeit der Verbindungen gescheitert, da ja die Condensationsfähigkeit der Aldehydgruppen mit der condensirenden Wirkung starker Basen in einem Molekül vereinigt ist.

Die Reindarstellung freier Amidoaldehyde gelingt aber doch in einigen Fällen, wenn man die zersetzende Wirkung von Wärme, Alkali und Wasser auf das geringste Maass beschränkt. Dazu werden die concentrirten Lösungen der Hydrochlorate unter starker Kühlung mit überschüssigem Kaliumcarbonat zersetzt, das abgeschiedene Oel zugleich mit Aether aufgenommen, getrocknet und nach Verdampfen des Aethers der freie Amidoaldehyd, wenn er flüchtig ist, von den zugleich in Lösung gegangenen Zersetzungsproducten durch Destillation in hohem Vacuum getrennt. So wurden der Tetrahydro- und Hexahydro-Pyridinaldehyd gewonnen; der Aethylamidopropionaldehyd, $C_2H_5.NH.CH_2.CH_2.CHO$, der erste freie Amidoaldehyd der Fettreihe, ist trimolekular und nicht flüchtig.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, insbesondere in der Richtung, die hydrirten Pyridinaldehyde für weitere Synthesen zu verwenden.

727. A. Wohl, K. Schäfer und A. Thiele: Ueber γ -Amido-butyrinaldehyd und das Pyrrolidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin und dem organisch chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 14. December 1905.)

γ -Amido-butyrinaldehyd-diäthylacetal,



Bequemer als nach der früheren¹⁾ Vorschrift erhält man die Base, wie folgt: Zu einer Lösung von 200 g Chlorpropionacetal in Natriumalkohollösung — 1000 ccm absolutem Alkohol und 56 g Natrium —, welche sich in einer mit Eis gekühlten kupfernen Schüttelbombe²⁾ befindet, lässt man langsam aus einem Tropftrichter eine im doppelten Volumen absoluten Alkohols aufgenommene Menge von 70 g wasserfreier Cyanwasserstoffsäure tropfen, sodass ganz reines Cyannatrium in feinsten Vertheilung für die Umsetzung zur Wirkung kommt; die Bombe wird zwei Tage im Schüttelölbade auf 118—122° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die braun gefärbte und nach Ammoniak riechende Flüssigkeit durch Absaugen von dem gebildeten Chlornatrium und Cyannatrium getrennt und die alkoholische Lösung sofort auf Amidoacetal verarbeitet. Zu diesem Zwecke wird ihr die für die Reduction durch Natrium nöthige Menge absoluten Alkohols zugesetzt (etwa 2500 ccm). Auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter

¹⁾ Diese Berichte 34, 1923 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2762 [1900].