

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 $\gamma$ -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.)

$\gamma$ -Amido-butyrinaldehyd-diäthylacetal,



Bequemer als nach der früheren<sup>1)</sup> 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 Schüttelbombe<sup>2)</sup> 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1923 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2762 [1900].

allmählichem Erwärmen von 50° auf 100°, je nachdem die Reaction nachlässt, giebt man dann 250 g (das Doppelte der zur Reduction theoretisch erforderlichen Menge) Natrium zu; nachdem alles eingetragen und verbraucht ist, löst man die in der Kälte erstarrende Masse in dem gleichen Volumen Wasser, destillirt den Alkohol auf dem Wasserbade ab, nimmt die aus der rückständigen Lösung durch Pottasche abgeschiedene Base mit Aether auf, trocknet mit Pottasche, verdampft den Aether und fractionirt in vacuo. Die Ausbeute beträgt, auf Chloracetal berechnet, im allgemeinen 50 pCt. der Theorie, im besten Falle 58 – 60 pCt. Spec. Gewicht 0.9328 ( $\frac{17^0}{40}$ ).

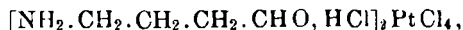
$\gamma$ -Amido-butyr-aldehyd.

Spaltung des Acetals mit Oxalsäure.

12 g Oxalsäure wurden in 110 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung allmählich 10 g der Amidoacetalbase hinzugefügt. Hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit ein wenig. Man lässt die Flüssigkeit 36 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und dampft dann im Wasserbade bei 30—35° in vacuo ab. Der erhaltene Syrup enthält neben überschüssiger Oxalsäure das saure oxalsaurer Salz des  $\gamma$ -Amidobutyraldehydes, denn er reducirte stark ammoniakalische Silberlösung. Es gelingt aber nicht, diesen Syrup frei von überschüssiger Oxalsäure zur Krystallisation zu bringen.

Eine annähernde analytische Bestätigung für das Vorliegen des Aldehyds konnte nur durch Darstellung des Platinsalzes erhalten werden. Durch Zusatz von 10-procentiger alkoholischer Platinlösung zu der mit entsprechender Menge Salzsäure versetzten wässrigen Lösung des oxalsaurer Aminoaldehydes und überschüssigem Alkohol scheidet sich das

Platinchloriddoppelsalz des  $\gamma$ -Amino-butyr-aldehydes,



in Krystallen ab. Es zersetzt sich zum grossen Theil schon beim Abfiltriren auf dem Filter unter Bildung syrupöser Substanzen und macht daher ein längeres Aufbewahren im Vacuumexsiccator unmöglich; in Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Der unzersetzte Theil ergab

0.2892 g Sbst.: 0.0396 g Pt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 33.37. Gef. Pt 33.40.

Etwas beständiger erwies sich das Platinsalz des formylsubstituirten Amidoaldehyds.

Formyl- $\gamma$ -amido-butyr-aldehyd-diäthylacetal,  
 $\text{HCO.NH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ .

5 g Amidoacetalbase werden mit 10 g Ameisensäureäthylester gemischt und 18 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Nach Abdestilliren des überschüssigen Ameisensäureäthylesters und des gebildeten Alkohols wird im Vacuum destillirt. Die Flüssigkeit siedet bei 170° unter 14 mm Druck. Ausbeute fast die berechnete. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und den anderen organischen Solventien.

0.1256 g Sbst.: 0.2505 g CO<sub>2</sub>, 0.1284 g H<sub>2</sub>O. — 0.2519 g Sbst.: 15.8 ccm N (15.5°, 765 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 57.15, H 10.06, N 7.40.  
 Gef. » 56.91, » 10.28, » 7.27.

Formyl- $\gamma$ -amido-butyr-aldehyd.

10 g Oxalsäure werden in 110 g Wasser gelöst und 10 g Formyl-amidobutyralacetal langsam zugegeben. Nach 36 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird auf dem Wasserbade bei 35—40° in vacuo eingedampft. Der syrupöse Rückstand reducirte stark ammoniakalische Silberlösung. Da er ebenso wenig krystallisirte wie das oxalsaure Salz des  $\gamma$ -Amidobutyraldehyds, wurde zur Analyse wie oben das Platinchloriddoppelsalz hergestellt, nach dem Abfiltriren in kaltem Wasser gelöst, wobei sich ein Theil unter Abscheidung eines unlöslichen Syrupes zersetzte, das Gelöste mit Alkohol und Aether umgefällt, nach zweistündigem Stehen in der Kälte abfiltrirt und getrocknet. Schmp. 176° unter Zersetzung.

0.1925 g Sbst.: 0.1310 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O. — 0.1763 g Sbst.: 0.2374 g AgCl. — 0.0765 g Sbst.: 0.0235 g Pt.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. C 18.75, H 3.12, Cl 33.28, Pt 30.47.  
 Gef. » 18.56, » 3.27, » 32.94, » 30.72.

O C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>

N-Benzolsulfonyl- $\alpha$ -äthoxy-pyrrolidin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>2</sub>.N  $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right.$

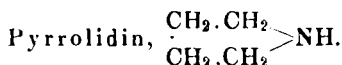
Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 10 g Amidoacetal in 50 ccm alkoholisch-wässriger Lösung — 35 ccm Alkohol + 15 ccm Wasser — mit 10 g Benzolsulfochlorid allmählich unter Umschütteln und Kühlung versetzt. Nachdem die Lösung nach dem Eintragen noch ¼ Stunde gestanden hatte, fiel auf Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser ein Oel aus. Die überstehende wässrige Flüssigkeit wurde abgegossen, mit Aether geschüttelt und das nach dem Abdampfen des Aethers Zurückbleibende mit dem übrigen Oel vereinigt. Nach 4—5-stündigem Stehen in der Kälte erstarrte dasselbe

zum grössten Theile. Während das Oel starke Aldehydreaction mit ammoniakalischer Silberlösung gab und in der Wärme Fehling'sche Lösung reducirte, verlor es beim Erstarren diese Fähigkeit; die gereinigten Krystalle gaben keinen Silberspiegel mehr. Durch Absaugen wurde der Krystallkuchen zunächst von dem grössten Theil der Flüssigkeit befreit, dann in 5-procentiger, alkoholischer Kalilauge gelöst. Während die Krystalle lösten, fiel das Kaliumsalz des überschüssigen Benzolsulfochlorids aus. Auf Zusatz von Wasser löste sich dieses wieder, und das Aethoxypyrrolidin schied sich als Oel ab, welches nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank in schön ausgebildeten, langen, weissen Nadeln krystallisirte. Nachdem abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen war, wurden die Krystalle einige Stunden im Vacuumexsiccator getrocknet. Die Substanz ist unter Luftdruck unzersetzt destillirbar. Schmp. 76—78°. Sie ist löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester und Aether, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Ausbeute 40 pCt. der Theorie; sie konnte verbessert werden, wenn man in alkalischer Lösung arbeitete, jedoch erhielt man dann die Substanz in amorphem Zustande.

0.1244 g Sbst.: 0.2560 g CO<sub>2</sub>, 0.0771 g H<sub>2</sub>O. — 0.3525 g Sbst.: 17.3 ccm N (19.5°, 751 mm). — 0.0911 g Sbst.: 0.0831 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 56.47, H 6.67, N 5.49, S 12.55.  
Gef. » 56.13, » 6.88, » 5.56, » 12.51.

Bei der Schwefelbestimmung musste das Bombenrohr 9—10 Stunden erhitzt werden, während der letzten 2—3 Stunden auf 300—330°, anderenfalls wurde zu wenig Schwefel gefunden.



In 300 ccm heissem, pyridinfreiem Amylalkohol werden 10 g Benzolsulfonyläthoxypyrrolidin gelöst und allmählich 20 g metallisches Natrium zu der am Rückflusskühler siedenden Lösung gegeben. Nachdem innerhalb 2—3 Stunden alles eingetragen ist, hält man die Flüssigkeit noch eine Stunde im Sieden und treibt dann die entstandene Base mit Wasserdämpfen über. Das Destillat wird bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure übersättigt und im Vacuum bei einer Temperatur des Wasserbades von 25—35° unter entsprechendem Druck bis zur Trockne eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit absolutem Alkohol auf, filtrirt und lässt den Alkohol im Vacuumexsiccator verdunsten. Die zurückbleibende, an der Luft zerfliessliche, röthlichbraune Krystallmasse wird zwei Tage im Vacuumexsiccator getrocknet. Mit vollkommen trockenem Calciumoxyd gemischt und unter gewöhnlichem Druck destillirt, ging eine an der Luft rauchende

Base von stechendem, stark ammoniakalischem Geruch bei 87—88° über. Die Ausbeute betrug etwa 60 pCt. der Theorie.

0.1237 g Sbst.: 0.3045 g CO<sub>2</sub>, 0.1379 g H<sub>2</sub>O. — 0.1504 g Sbst.: 0.3703 g CO<sub>2</sub>, 0.1726 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 67.61, H 12.68.  
Gef. » 67.14, 67.15, • 12.39, 12.82.

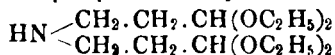
Zur Feststellung der Natur der Base wurden noch einige Salze dargestellt: Das Chlorhydrat bildet eine in Alkohol lösliche, an der Luft zerfließliche Krystallmasse, das Goldsalz längliche, gefiederte Krystalle, Schmp. 205°. Das Platinsalz, kleine Nadeln, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zersetzt sich bei 188—195°. Das Pikrat, gelbliche, kurze Säulen aus Alkohol schmilzt bei 111—112°. In allen diesen Punkten stimmt die Beobachtung mit den für das Pyrrolidin vorliegenden Angaben überein.

**728. A. Wohl, W. Hertzberg und M. S. Losanitsch:**  
**Ueber hydrirte Pyridinaldehyde.**

[Mitth. aus dem chem. Institut, der Univ. Berlin und dem organ.-chem. Labor. der techn. Hochsch. Danzig.]

(Eingegangen am 14. December 1905.)

$\beta$ -Imido-dipropionaldehyd-tetraäthylacetal,



Ein Theil  $\beta$ -Chlorpropionacetal wird mit 6 Theilen kalt gesättigten ammoniakalischen Alkohols (ca. 5-fach normal) 9 Stunden lang in der Druckflasche auf 118—120° gehalten. Diese Temperatur darf, genau wie beim primären Amidoacetal, nicht längere Zeit überschritten werden. Der Druck steigt auf etwa 25 Atmosphären. Nach Beendigung des Erhitzens filtrirt man vom ausgeschiedenen Salmiak und dampft den Alkohol möglichst weit aus einem Fractionirkolben ab. Man schüttelt den Destillationsrückstand mit wenigen Cubikcentimetern Wasser und verdünnt die überstehende Hauptmenge, ein Gemisch von freien Basen und unverändertem Chlorpropionacetal, mit Aether, um darin gelöstes Hydrochlorat vollständiger in der wässrigen Schicht aufzunehmen. Diese zersetzt man nach der Abtrennung mit etwas Alkali, sättigt völlig mit wasserfreier Pottasche, äthert zwei Mal aus, fügt diese ätherische Lösung zur Hauptmenge, trocknet mit frisch geglühter Pottasche, filtrirt ab und destillirt nach dem Abdampfen des Aethers unter vermindertem Druck aus dem Oelbade. Man erhält drei Rohfractionen: bei 64—84°, 84—157°, 157—175°, alles bei 17 mm Druck.