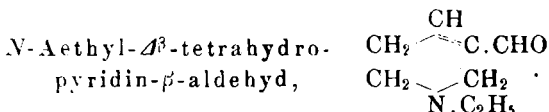


729. A. Wohl und M. S. Losanitsch: Ueber freie Amido-aldehyde.

[Mittheilung aus dem organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 14. December 1905.)



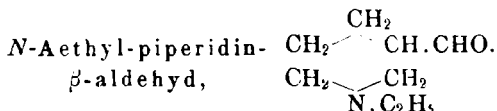
Zur Gewinnung des freien Aldehyds wurden 5 g des salzsauren Salzes<sup>1)</sup> in wenig Wasser gelöst, mit festem, feingepulvertem Kaliumcarbonat übersättigt, die frei gewordene Base mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand im hohen Vacuum destillirt.

Der freie Aldehyd siedet bei 52–54° (0.06 mm). Er ist eine ölige, fast farblose Flüssigkeit von aminartigem, betäubendem Geruch. Nach kurzem Stehen wird er gelb, dann roth und geht nach einigen Tagen ganz in eine dunkle und feste Masse über. Er reagirt alkalisch, reducirt Silberlösung und Fehling'sche Lösung, mischt sich mit Wasser und allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Einwirkung von Kaliumhydroxyd führt in der Kälte langsam, in der Hitze schnell zur völligen Verharzung.

0.1744 g Sbst.: 0.4393 g CO<sub>2</sub>, 0.1472 g H<sub>2</sub>O. — 0.1852 g Sbst.: 16 ccn N (25°, 751 mm).

Ber. C 69.07, H 9.35, N 10.07.

Gef. » 68.70, » 9.38, » 9.78.



Die Verseifung des entsprechenden Acetals<sup>1)</sup> mit rauchender Salzsäure lässt sich nach E. Fischer's Vorschrift oder auch unter Verwendung von weniger rauchender Salzsäure (1 : 2) bewirken und führt immer zu einem Syrup, der reducirende Eigenschaften besitzt, aber nicht krystallisirt. Es schieden sich zwar zuweilen beim Erhitzen des Syrops Krystalle aus, ihre Menge blieb aber so klein, dass an eine Reindarstellung nicht zu denken war.

Der Syrup des Chlorhydrats wird mit etwas Wasser versetzt, abgekühlt, mit Kaliumcarbonat übersättigt, der freie Aldehyd in Aether

<sup>1)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung.

aufgenommen, dieser mit Kaliumcarbonat getrocknet, abgedampft und der Rückstand im hohen Vacuum destillirt. Hierbei geht zunächst nur etwa die Hälfte bei 40° über, während ein dicker Syrup im Destillationskolben zurückbleibt. Erhitzt man diesen bis auf ca. 80°, so geht auch noch der grösste Theil dieses Syrups über, und wenn man das gesammte, so erhaltene Destillat zum zweiten Mal destillirt, so geht der Aldehyd bei 40° (Druck höchstens 0.2 mm geschätzt, Bad 49°) als wasserhelles, eigenthümlich aminartig riechendes, leicht flüchtiges Oel über. Die Ausbeute ist nicht sehr befriedigend, aus 3.0 g Acetal wurde nur etwas über 1 g Aldehyd erhalten. Er löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, besitzt einen brennenden Geschmack, giebt kräftigen Silberspiegel, reducirt Fehling'sche Lösung, raucht mit Salzsäure. Das Hydrochlorat ist aber auch aus dem destillirten Aldehyd nicht krystallinisch zu erhalten. Durch Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische oder benzolische Lösung des Aldehyds bilden sich nur amorphe Klumpen. Das Chloroplatinat krystallisirt in Octaëdern.

Durch Stehen an der Luft wird der Aldehyd etwas harzig, verliert die Löslichkeit in Wasser, und so lassen auch wässrige Lösungen nach einigem Stehen einen öligen Körper ausfallen. Auch der reine Aldehyd, sogar im zugeschmolzenen Rohre, wird beim Aufbewahren zuerst syrupös, dann fest. Immerhin ist dieser Aldehyd aber wesentlich beständiger als der Tetrahydroaldehyd.

Zur Analyse wurde die Substanz noch einmal destillirt.

0.1406 g Sbst.: 0.3504 g CO<sub>2</sub>, 0.1349 g H<sub>2</sub>O. — 0.1490 g Sbst.: 12.8 ccm N (22°, 752 mm).

Ber. C 68.09, H 10.64, N 9.93.

Gef. » 67.97, » 10.66, » 9.84.

$\beta$ -Aethylamido-propionaldehyd-diäthylacetal,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Wie schon früher erwähnt, wird diese secundäre Base als Nebenproduct bei der Darstellung der tertiären Base erhalten. Sie stellt ein farbloses, bewegliches, stark alkalisch reagirendes Oel dar, das aminartig riecht, in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Siedepunkt 82.5—83.5° bei 13 mm Druck.

0.1645 g Sbst.: 0.3693 g CO<sub>2</sub>, 0.1775 g H<sub>2</sub>O. — 0.1953 g Sbst.: 13.5 ccm N (22°, 747 mm).

Ber. C 61.71, H 12.00, N 8.00.

Gef. » 61.23, » 12.10, » 7.86.

Chlorhydrat<sup>1)</sup>. Das Acetal wurde mit rauchender Salzsäure gespalten; beim Eindampfen im Vacuum krystallisirte der salzsaure Aldehyd rein weiss. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung, ist in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich und wird durch Lösen in wenigen Tropfen heissen Wassers und Zusetzen von absolutem Alkohol bis zur milchigen Trübung nach einiger Zeit rein in eisblumenartigen Krystallen vom Schmp. 265—265.5 (corr.) gewonnen.

Die Substanz wurde zur Analyse mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.1841 g Sbst.: 0.2925 g CO<sub>2</sub>, 0.1448 g H<sub>2</sub>O. — 0.1992 g Sbst.: 0.2048 g AgCl. — 0.3381 g Sbst.: 0.3499 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>ONCl. Ber. C 43.63, H 8.73, Cl 25.82.

Gef. » 43.33, » 8.75, » 25.43, 25.59.

β-Aethylamido-propionaldehyd, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHO)<sub>3</sub>.

Der freie Aldehyd wurde aus dem ganz reinen Hydrochlorat mit Kaliumcarbonat hergestellt. Nach Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibt ein schwach gelbgefärbter Syrup, der den trimolekularen Aldehyd darstellt und nicht krystallisirt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht dagegen Fehling'sche Lösung, färbt Fuchsin-schwefligsäure und giebt nach dem Behandeln mit Salzsäure sofort ein krystallisirtes Chlorhydrat, welches in allen Eigenschaften mit dem Hydrochlorate übereinstimmt, welches zur Darstellung des freien Aldehydes gedient hat. Der freie Aldehyd zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Eine Probe wurde beim Versuche, sie zu destilliren, im Vacuum auf 180° erbitzt. Die Destillation gelang zwar nicht, das Product war aber trotz der hohen Temperatur bis auf eine eingetretene Braunfärbung, in allen Eigenschaften unverändert geblieben.

Der Amidoaldehyd löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, ist aber unlöslich in Petroläther und Chloroform.

Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des bei 0.05 mm Druck 12 Stunden getrockneten Syrups ergaben folgende Werthe:

0.1695 g Sbst.: 0.3695 g CO<sub>2</sub>, 0.1606 g H<sub>2</sub>O. — 0.1716 g Sbst.: 20.2 ccm N (17.2°, 745 mm).

0.3001 g Sbst. in 9.07 g Benzol  $d = 0.515$  ) Gefrierpunktserniedrigung.

0.3001 g Sbst. in 13.89 g Benzol  $d = 0.332$  \

Ber. C 59.41, H 10.89, N 13.86, Mol.-Gew. 303.

Gef. » 59.45, » 11.05, » 13.57, » 321, 325.

<sup>1)</sup> Dasselbe war bereits von M. Hertzberg (Diss. Berlin 1903) aus dem entsprechenden Tetramethylacetal dargestellt und untersucht worden; die oben mitgetheilte Analyse ist dieser Dissertation entnommen.