

Es ist in Wasser sehr leicht löslich; in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer und in Äther unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 167—169° (korr.).

Arecolin, aus dem von Willstätter zur Verfügung gestellten Arecaidin hergestellt, zeigt den gleichen Schmelzpunkt (Mischprobe), der auch mit der Angabe von Jahns übereinstimmt.

Das Hydrochlorid wurde aus der sirupdicken Lösung erhalten. Es kristallisiert in feinen Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die Verbindung ist sehr zerfließlich und schmilzt bei 157—158° (korr.).

Arecolin-jodmethylat. Diese Verbindung erhielt zuerst Willstätter<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Jodmethyl auf Arecolin. Das Arecolin wurde mit der doppelten Menge Methylalkohol verdünnt und das Jodmethyl unter Kühlung hinzugefügt; hierdurch wird die Reaktion gemäßigt. Die zuerst warm gewordene Lösung erstarrt plötzlich zu einem weißen Krystallbrei, der nach dem Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol aus heißem, absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Farblose, glänzende Prismen, die bei 173—174° (korr.) schmelzen, in Übereinstimmung mit der Angabe von Willstätter (Mischprobe).

Das Jodmethylat wurde mit Silberchlorid in das sirupöse Arecolinchlor-methylat übergeführt und daraus das charakteristische

Arecolinchloromethylat-goldchlorid,  $C_9H_{16}O_2NCl \cdot AuCl_3$ , dargestellt; lichtgelbe Nadeln, in kaltem Wasser löslich, die aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert, übereinstimmend mit den Willstätterschen Angaben, bei 134—135° (korr.) schmelzen (Mischprobe).

0.2736 g Subst.: 0.1056 g Au.

$C_9H_{16}O_2N AuCl_4$ . Ber. Au 38.70. Gef. Au 38.60.

### 676. A. Wohl und E. Grosse<sup>2)</sup>: Über eine tertiäre Triacetalbase und den freien Arecaidin-aldehyd.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]  
(Eingegangen am 11. November 1907.)

Das Ausgangsmaterial für die nachstehende Untersuchung, die tertiäre Triacetalbase,  $N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_3$ , wird als regelmäßiges Nebenprodukt bei der Darstellung der sekundären Base  $HN[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O C_2H_5)_2]_2$  erhalten, wie oben (vgl. die erste Abhandlung von A. Wohl und M. S. Losanitsch) näher dargelegt ist. Die Substanz wird durch wiederholte Destillation im hohen Vakuum sehr rein erhalten; ihre Eigenschaften sind schon S. 4686 angegeben worden.

<sup>1)</sup> R. Willstätter, Über Arecolinjodmethylat: diese Berichte 30, 729 [1897].

<sup>2)</sup> Diplomarbeit von E. Grosse, eingereicht bei d. Abt. f. Chemie a. d. Techn. Hochschule Danzig.

0.1937 g Sbst.: 0.4392 g CO<sub>2</sub>, 0.1943 g H<sub>2</sub>O. — 0.2901 g Sbst.: N. 9.1 cm (770 mm, 18.4°).

C<sub>21</sub>H<sub>45</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 61.86, H 11.14, N 3.44.  
Gef. » 61.85, » 11.15, » 3.67.

Tri-Propionaldehydhexaäthylacetal-methylammoniumjodid,  
J.N(CH<sub>3</sub>)[CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.

An die tertiäre Base wird Jodmethyl angelagert. Die Reaktion geht leicht vor sich beim Zusammenbringen von molekularen Mengen der beiden Komponenten. Das Jodmethylat krystallisiert nach kurzem Stehen aus. Aus der dunkelbraunen Mutterlauge läßt sich noch weiteres Salz gewinnen; der voluminöse Krystallbrei wird abgesaugt und mit trockenem Äther gewaschen. Aus siedendem, gewöhnlichem Äther läßt sich das Jodmethylat leicht umkrystallisieren; Schmp. 93.5°.

Es ist leicht löslich in Wasser, Benzol, Alkohol, Eisessig; schwer löslich in absolutem Äther; unlöslich in Ligroin und Petroläther.

0.1734 g Sbst.: 0.0739 g AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>NJ. Ber. J 23.10. Gef. J 23.03.

Tri-Propionaldehydhexaäthylacetal-methylammoniumchlorid,  
Cl.N(CH<sub>3</sub>)[CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.

Das Jodmethylat wird in wenig Wasser gelöst, die konzentrierte Lösung mit Silberchlorid in großem Überschuß bis zum Verschwinden der Jodreaktion geschüttelt, vom gebildeten Jodsilber abgesaugt und das Filtrat im Vakuum bei 40—50° eingedampft. Das Chlormethylat bildet außerordentlich zerfließliche Krystalle, die nicht isoliert werden konnten.

Es gelingt jedoch, die Verbindung in Gestalt ihres Goldsalzes zu kennzeichnen; bei Zugabe der 10-prozentigen Goldlösung ist jeder Überschuß an freier Säure zu vermeiden, da das Goldsalz sonst verschmiert. Dasselbe ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol; schwer löslich in Petroläther und Ligroin; fast unlöslich in Wasser. Schmp. 57°.

C<sub>22</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>NClAu. Ber. Au 25.90. Gef. Au 25.69.

N-Methyl-1<sup>β</sup>-tetrahydropyridinaldehyd-(3)  
(Arecaidin-aldehyd).



Die wäßrige Lösung des Chlormethylats wird mit einem Tropfen Salzsäure versetzt und im Vakuum bei 50° zur dicken Konsistenz

eingedampft; darauf wird die untere Schale des Fraktionierkolbens abgeschnitten und der Inhalt kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, unter Vermeidung jedes längeren und höheren Erhitzens. Beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat des Arecaidinaldehyds aus und wird nunmehr auf Ton rein weiß erhalten. Die Substanz erwies sich mit dem in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Hydrochlorid des methylierten Tetrahydropyridinaldehyds identisch, war also unter Abspaltung von 1 Mol. Acrolein entstanden. Das letztere ließ sich auch im Destillat durch den Geruch wie die üblichen Reaktionen nachweisen.

Übereinstimmend mit dem früheren Befunde wurde der Schmp. des Chlorhydrats zu  $194.5^{\circ}$  bestimmt.

0.3784 g Sbst.: 0.3304 g AgCl.

$C_7H_{12}ONCl$ . Ber. Cl 21.95. Gef. Cl 21.85.

Zu weiterem Vergleich wurde das Salz übergeführt in das

#### *N*-Methyl-tetrahydropyridin-aldoxim-chlorhydrat.

1 g des Hydrochlorids und 0.5 g salzsaures Hydroxylamin werden in möglichst wenig Wasser gelöst und kalt mit einander vermischt. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Oxim, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wie erwartet, bei  $241^{\circ}$  schmilzt und durch Mischprobe mit dem auf anderem Wege dargestellten identifiziert wurde.

Die eigentlich unerwartete Gewinnung des salzsauren Salzes des methylierten Tetrahydropyridinaldehyds auf diesem Wege gab nun Anlaß, auf Grund der inzwischen in dieser Reihe gemachten Erfahrungen, auch hier die Darstellung des freien Aldehyds zu versuchen.

Es wurden  $\frac{1}{50}$  Mol. = 3.3 g des Chlorhydrates in wenig Wasser gelöst und mit feingepulvertem Kaliumcarbonat übersättigt. Die freigewordene Base wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther ausgezogen und über frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand im hohen Vakuum destilliert.

Sdp. bei 0.17 mm Druck:  $40-43^{\circ}$  (Bad =  $51^{\circ}$ , Steighöhe = 4 cm).

Der Arecaidinaldehyd ist zunächst eine farblose Flüssigkeit von aminartigem, betäubendem Geruch. Nach kurzer Zeit färbt er sich hellgrün, dann rot, und schließlich wird er fest und ganz dunkelbraun. — Er reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung und mischt sich mit Wasser und allen organischen Lösungsmitteln.

0.1374 g Sbst.: 0.3357 g CO<sub>2</sub>, 0.1073 g H<sub>2</sub>O. — 0.1801 g Sbst.: 17.4 ccm N (754 mm, 17°).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 67.20, H 8.80, N 11.20.

Gef. » 66.63, » 8.75, » 11.07.

Tri-Propionaldehydhexaäthylacetal-Benzoylammoniumchlorid, Cl.N(COC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)[CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.

Die Anlagerung von Benzoylchlorid an die unverdünnte tertiäre Base findet unter starker Wärmeentwicklung statt. — 8.7 g Base wurden deshalb mit wenig natriumtrocknem Äther gelöst und unter Eiskühlung mit etwas weniger als der berechneten Menge (1 g) gut gekühltem Benzoylchlorid unter Umschütteln langsam versetzt. Man erhält auf diese Weise ein grünlich gefärbtes Produkt, welches sich aus siedendem, gewöhnlichem Äther umkrystallisieren läßt. Schmp. 60°.

Wendet man einen Überschuß an Benzoylchlorid an, oder ist die Kühlung unzureichend, so färbt sich die Masse unter starker Wärmeentwicklung sofort dunkelbraun, und es krystallisiert dann erst nach wochenlangem Stehen in der Kälte ein äußerst leicht zerfließliches Produkt aus.

Die Benzoylchloridverbindung ist in absolutem Äther und in Petroläther unlöslich. In Wasser und in den sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich sehr leicht.

0.1517 g Sbst.: 0.0389 g AgCl.

C<sub>23</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub>NCl. Ber. Cl 6.48. Gef. Cl 6.33.

Die Verseifung des Additionsproduktes aus der tertiären Base und Benzoylchlorid erfolgt beim Erwärmen mit Salzsäure unter Entwicklung von Acrolein. Der Rückstand war aber bei allen Versuchen ein dicker, brauner Sirup, aus dem sich der nach den voranstehenden Untersuchungen bereits bekannte, sehr beständige Benzoylaldehyd oder irgend ein anderes charakterisiertes Reaktionsprodukt nicht isolieren ließ.