

wurde, entstand sofort eine Dunkelfärbung, und nach dem Schütteln färbte sich der Äther dunkelgelb. Nachdem dreimal ausgeäthert war, wurde die ätherische Flüssigkeit getrocknet und fast ganz abdestilliert. Dabei hinterblieben rubinrot gefärbte Krystalle, die sich aus Benzol umkrystallisieren ließen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz der Körper konstant bei 165—166° unter Zersetzung. Die Analyse stimmte aus Chlor-oxy-toluchinon:

0.1046 g Subst.: 0.1871 g CO<sub>2</sub>, 0.0311 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 48.7, H 2.9.  
 Gef. • 48.78, » 3.3.

Wie im Schmelzpunkt, so unterscheidet sich dies 6-Chlor-3-oxy-toluchinon auch in seinen sonstigen Eigenschaften wesentlich von dem Chlor-oxy-toluchinon aus salzsaurem Amidoorein. Es ist viel dunkler in der Eigenfarbe und der Farbe seiner alkalischen Lösungen. Es ist nicht identisch, sondern isomer mit Chloroxytoluchinon aus Amidooreinchlorhydrat.

#### 40. C. Mannich und R. Kuphal:

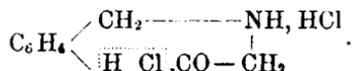
##### Zur Kenntnis der Chloride von Aminosäuren.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Januar 1912.)

Die Chloride der Aminosäuren, deren Entdeckung E. Fischer zu verdanken ist<sup>1)</sup>, sind bisher im wesentlichen nur zum Aufbau polypeptidartiger Verbindungen benutzt worden. Man hat daher im allgemeinen nur solche Aminosäuren in die salzsauren Salze ihrer Chloride übergeführt, die als Eiweiß-Spaltstücke bekannt sind.

In der vorliegenden Arbeit sollte der Versuch gemacht werden, die salzsauren Salze der Chloride des Benzyl-glycins und ähnlicher Aminosäuren für eine Isochinolin-Synthese zu verwenden, in der Hoffnung, im Sinne folgenden Schemas einen Ringschluß bewirken zu können:



Es stellte sich indessen heraus, daß der Reaktionsverlauf ein ganz anderer war.

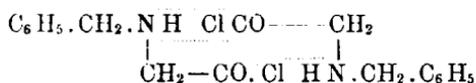
Von Aminosäuren wurden zunächst Benzyl-glycin und 3.4-Methylendioxy-benzyl-glycin in Betracht gezogen. Das letztere

<sup>1)</sup> B. 38, 2914 [1905].

wurde aus zwei Gründen gewählt. Einmal hätte, wenn Ringschluß zum Isochinolinkern eintrat, das Reaktionsprodukt in naher Beziehung zum Hydrastinin gestanden. Andererseits ist bekannt, daß die Einführung von Säurechloriden in den Benzolkern nach Friedel-Crafts besonders glatt bei Phenoläthern vor sich geht.

Die Verwandlung der beiden genannten Aminosäuren in die salzsauren Salze ihrer Chloride gelingt recht gut; die Produkte sind auch ziemlich haltbar. Schon einige Vorversuche zeigten, daß das salzsaure Benzyl-glycylchlorid ohne Zusatz von Aluminiumchlorid leicht Salzsäure abgab. Am besten gelang die Reaktion, wenn man das Chlorid in einem indifferenten Lösungsmittel — Nitrobenzol — erwärmte. Es entwich reichlich Chlorwasserstoff, und beim Erkalten krystallisierte das Reaktionsprodukt aus. Die Analyse führte zur einfachsten Formel  $C_9H_9ON$ , wie bei Austritt von Salzsäure unter Ringschluß zu erwarten gewesen wäre. Indessen fehlten dem Körper alle basischen Eigenschaften, was mit einem Isochinolinderivat schwer zu vereinigen war. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab weiter, daß die Formel in  $C_{18}H_{18}O_2N_2$  verdoppelt werden mußte.

Diese Tatsachen ließen die Entstehung eines Isochinolinderivats als ausgeschlossen erscheinen. Eine befriedigende Erklärung für den Reaktionsverlauf ergibt sich, wenn man annimmt, daß zwei Moleküle des Säurechlorids unter Diketo-piperazin-Bildung mit einander reagiert haben:



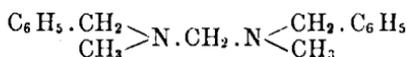
In der Tat stimmt der Körper in seinen Eigenschaften mit der Beschreibung überein, die Mason und Wiuder<sup>1)</sup> von dem durch längeres Erhitzen von Benzyl-glycinester erhaltenen Dibenzyl- $\alpha, \gamma$ -diketo-piperazin geben.

Denselben Verlauf nimmt die Reaktion beim salzsauren Salz des 3,4-Methylenedioxy-benzyl-glycylchlorids. Beim Erhitzen in Nitrobenzol erhält man in annähernd theoretischer Ausbeute das entsprechende Diketo-piperazin.

Bei Aminosäurechloriden mit tertiär gebundenem Stickstoff, z. B. dem Benzyl-methyl-glycylchlorid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$ , ist Diketo-piperazin-Bildung naturgemäß nicht möglich. Es bestand daher die Aussicht, dieses Chlorid zu einem Isochinolinderivat zusammenzuschließen.

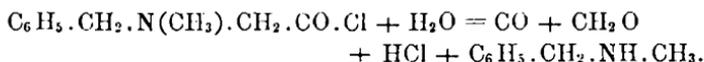
<sup>1)</sup> Soc. 65, 190 [1894].

Durch bloßes Erhitzen des Benzyl-methyl-glycylchlorids in einem indifferenten Lösungsmittel waren faßbare Reaktionsprodukte nicht zu gewinnen. Beim Versetzen mit Aluminiumchlorid trat zwar Salzsäure-Abspaltung ein, aber Ringschluß fand dabei nicht statt. Vielmehr vollzog sich dabei ein eigenartiger Abbau. Es wurden als Spaltstücke Kohlenoxyd, Formaldehyd und Benzyl-methyl-glycin erhalten, daneben entstand in reichlicher Menge eine Base  $C_{17}H_{22}N_2$ , deren Konstitution zu



aufgeklärt werden konnte. Denn sie ließ sich in Formaldehyd und Benzyl-methyl-amin spalten und auch aus diesen Komponenten synthetisch wieder aufbauen. Man wird nicht fehlgehen, wenn man das Auftreten der Base  $C_{17}H_{22}N_2$  bei der Zersetzung des Benzyl-methyl-glycylchlorids durch  $AlCl_3$  einem sekundären Prozesse zuschreibt, der Wiedervereinigung der primären Spaltstücke Benzyl-methyl-amin und Formaldehyd.

Als Resultat ergibt sich somit, daß das Benzyl-methyl-glycylchlorid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid in der Weise abgebaut wird, daß das eine Kohlenstoffatom des Glycinrestes als Kohlenoxyd, das andere, bei der Zersetzung mit Wasser, als Formaldehyd abgegeben wird, so daß Benzyl-methyl-amin übrig bleibt. Schematisch läßt sich der Abbau durch folgende Gleichung wiedergeben:



#### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Benzyl-glycinester,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . Man mischt 2 Mol. Benzylamin mit 1 Mol. Chloressigester und kühlt sofort stark. Nach mehrstündigem Stehen extrahiert man den weichen Krystallbrei mit Äther, wobei salzsaures Benzylamin zurückbleibt und der entstandene Ester in Lösung geht. Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp.<sub>18</sub> 153—154°.

Als Nebenprodukt erhält man bei der Destillation in wechselnder Menge einen krystallisierenden Körper, der Reaktion auf Chlorion gibt. Aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 238—239°. Die Analyse führt zur Formel

<sup>1)</sup> Ausführlichere Angaben sind in der Dissertation von R. Kuphal, Berlin 1911, enthalten.

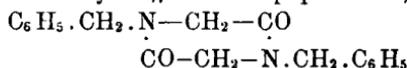
$C_{16}H_{18}ON_2, HCl$ . Der Körper dürfte das salzsaure Salz der Base  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  sein, die durch Einwirkung von 2 Mol. Benzylamin auf 1 Mol. Chloressigester entstanden ist.

Benzyl-glycin entsteht leicht durch Abdampfen des Esters mit 38-prozentiger Salzsäure. Schmelzpunkt des salzsauren Salzes 214—215°, der freien Aminosäure 198—199°, in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>1)</sup>.

Salzsaures Benzyl-glycylchlorid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl, HCl$ . 4 g scharf getrocknetes und staubfein zerriebenes Benzyl-glycin wurden mit 40 g frisch destilliertem Acetylchlorid übergossen und unter Kühlung mit 4 g fein zerriebenem Phosphorpentachlorid in zwei Portionen versetzt. Nach 7 Stunden langem Schütteln war die Flüssigkeit ganz mit feinen, weißen Nadeln durchsetzt. Diese wurden abgesaugt, mit Acetylchlorid und Petroläther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 3.6 g. Mit Wasser wurde salzsaures Benzylglycin zurückgebildet. Das Chlorid enthielt nur Spuren Phosphor.

0.2034 g Subst.: 17.8 ccm  $n_{10}^{20}AgNO_3$ . — 0.1840 g 16.7 ccm  $n_{10}^{20}AgNO_3$ .  
 $C_9H_{11}ONCl_2$ . Ber. Cl 32.23. Gef. Cl 31.02, 32, 18.

Dibenzyl- $\alpha, \gamma$ -diketopiperazin,



2 g salzsaures Benzyl-glycylchlorid wurden mit 8 g Nitrobenzol gekocht, solange noch Salzsäure entwich (etwa 10 Min.). Beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt zum größten Teile aus, der Rest wurde durch 30 ccm Äther ausgefällt. Ausbeute 1.3 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden weiße Nadeln vom Schmp. 172—173° erhalten. Der Körper ist in konzentrierter Salzsäure löslich, beim Verdünnen mit Wasser fällt er wieder aus.

0.1784 g Subst.: 0.4792 g  $CO_2$ , 0.1020 g  $H_2O$ . — 0.1476 g Subst.: 12 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Ber. C 73.42, H 6.16, N 9.52.  
 Gef. » 73.26, » 6.40, » 9.57.

0.1854 g Subst.: 10 g Benzol, 0.187° Siedepunktserhöhung. — 0.3322 g Subst.: 0.311°. — 0.4480 g Subst.: 0.412°.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Ber. Mol.-Gew. 294.2. Gef. 264.7, 285.2, 290.3.

Dieses hochmolekulare Diketopiperazin setzt seiner hydrolytischen Aufspaltung zur Aminosäure großen Widerstand entgegen. Durch

<sup>1)</sup> Soc. 65, 187 [1894].

Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird es nicht aufgespalten, und auch mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 120° widersteht es.

3,4-Methylenedioxy-benzylamin,  $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{NH}_2$ , entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man 50 g Piperonaloxim in 200 g Alkohol löst und bei 50–70° mit 1 kg 5-prozentigem Natriumamalgam reduziert, wobei durch Zusatz von 50-prozentiger Essigsäure die Reaktion stets sauer zu erhalten ist. Nach beendeter Reduktion wird der Alkohol abgedunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und aus der filtrierten Flüssigkeit durch Zusatz von festem Kaliumhydroxyd die Base als Öl gefällt. Sdp<sub>13</sub>. 138–139°. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft ein festes Carbonat liefert. Ausbeute 43 g.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen, Schmelzpunkt unscharf 227°.

0.1662 g Sbst.: 0.3124 g  $\text{CO}_2$ , 0.0782 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1506 g Sbst.: 9.6 ccm N (12°, 757 mm). — 0.1983 g Sbst.: 10.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}, \text{HCl}$ . Ber. C 51.20, H 5.37, N 7.47, Cl 18.91.

Gef. » 51.23, » 5.26, » 7.61, » 18.84.

Die nach Schotten-Baumann leicht darstellbare Benzoylverbindung krystallisiert in feinen, weißen Nadeln und schmilzt bei 117–118° (analysiert).

Das beim Schütteln mit Chloracetylchlorid und Sodalösung entstehende Chloracetylderivat bildet feine, weiße Nadeln vom Schmp. 107–108° (analysiert).

### 3,4-Methylenedioxy-benzyl-glycinester,



Man mischt 2 Mol. Methylenedioxy-benzylamin mit einem Mol. Chloressigester und kühlt stark. Nach einigen Stunden extrahiert man das Reaktionsprodukt mit Äther und leitet in die ätherische Lösung Salzsäure, worauf das Hydrochlorid des Aminosäureesters krystallinisch ausfällt. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform und krystallisiert aus Essigester in weißen Nadeln vom Schmp. 157–158°.

0.1784 g Sbst.: 0.3430 g  $\text{CO}_2$ , 0.0978 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2162 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 758.5 mm). — 0.1910 g Sbst.: 7 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}, \text{HCl}$ . Ber. C 52.63, H 5.89, N 5.12, Cl 12.96.

Gef. » 52.44, » 6.13, » 5.22, » 12.99.

3,4-Methylenedioxy-benzyl-glycin,  $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ , erhält man durch halbständiges Kochen des salzsauren Salzes des vorstehend beschriebenen Esters mit der doppelt molekularen Menge Kaliumhydroxyd. Zunächst scheidet sich ein farbloses

Öl ab (offenbar der freie Glycinester), das allmählich völlig in Lösung geht. Die Lösung wird mit Salzsäure genau neutralisiert und etwas eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich dann die Aminosäure fast vollständig ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt sie bei 206—207° unter Aufschäumen. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.1608 g Sbst.: 0.3388 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O. — 0.2114 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 774 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 57.39, H 5.30, N 6.70.  
Gef. » 57.38, » 5.52, » 6.80.

Salzsaures 3.4-Methyldioxy-benzyl-glycylchlorid, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.CO.Cl, HCl, wurde aus 3 g Aminosäure, 60 g Acetylchlorid und 4.5 g Phosphorpentachlorid in derselben Weise dargestellt wie das Benzyl-glycylchlorid, dem es in Eigenschaften und Verhalten ähnlich ist.

0.2312 g Sbst.: 17 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>. — 0.1814 g Sbst.: 13.6 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 26.86. Gef. Cl 26.07, 26.58.

Di-[3.4-methyldioxy-benzyl]-α, γ-diketo-piperazin,

CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.N—CH<sub>2</sub>.CO

CO.CH<sub>2</sub>.N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>:O<sub>2</sub>CH<sub>7</sub>.

Der Körper entsteht beim Kochen des vorstehend beschriebenen Aminosäurechlorids mit der 4-fachen Menge Nitrobenzol. Das beim Erkalten ausfallende Produkt ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Es wurde daher aus Nitrobenzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und dabei in weißen Nadeln vom Schmp. 234—235° erhalten. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1688 g Sbst.: 0.3892 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.1382 g Sbst.: 8.4 ccm N (15°, 776 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.80, H 4.75, N 7.33.  
Gef. » 62.88, » 4.93, » 7.35.

Benzyl-methyl-glycinester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, wurde aus Benzylmethylamin und Chloressigester in derselben Weise dargestellt wie der Benzyl-glycinester. Der Körper bildet ein weißes, aromatisch riechendes Öl vom Sdp<sub>13</sub>. 138°.

0.2640 g Sbst.: 0.6700 g CO<sub>2</sub>, 0.1994 g H<sub>2</sub>O. — 0.1502 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.52, H 8.27, N 6.76.  
Gef. » 69.22, » 8.27, » 6.96.

Das salzsaure Salz konnte nur als Sirup erhalten werden. Das orangefarbene Platinsalz bildet derbe Krystalle vom Schmp. 148—149°, das gelbe Pikrat kurze, derbe Nadeln vom Schmp. 122—123°.

Benzyl-methyl-glycin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ , entsteht als salzsaures Salz durch Eindampfen des Esters mit viel konzentrierter Salzsäure. Zur Gewinnung der freien Aminosäure löst man das Salz heiß in Alkohol, neutralisiert genau mit heißer alkoholischer Kalilauge, saugt das ausgefallene Chlorkalium ab und dampft zur Trockne. Aus verdünntem Alkohol erhält man die Aminosäure in derben, harten Krystallen, die bei 189—190° ohne Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

0.1574 g Sbst.: 0.3858 g  $CO_2$ , 0.1058 g  $H_2O$ . — 0.1782 g Sbst.: 11.8 ccm N (13°, 752 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. C 67.00, H 7.31, N 7.82.

Gef. » 66.85, » 7.52, » 7.82.

Das aus Alkohol krystallisierte salzsaure Salz sintert bei 174° und schmilzt bei 180—181°.

Salzsaures Benzyl-methyl-glycylchlorid,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl, HCl$ .

Übergießt man 4 g Benzyl-methyl-glycin mit 20 g Acetylchlorid und trägt 6 g Phosphorpentachlorid ein, so geht fast alles in Lösung. Erst bei längerem Stehen im Eisschrank scheidet sich das salzsaure Salz des Aminosäurechlorides ab. Es wurde abgesaugt, mit ganz wenig eiskaltem Acetylchlorid, dann mit einer Mischung von Acetylchlorid und Petroläther, schließlich mit trockenem Petroläther gewaschen. Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Petroläther eine zweite, weniger reine Krystallisation ab. Gesamtausbeute 4 g salzsaures Chlorid. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1430 g Sbst.: 11.3 ccm  $\frac{1}{10}$ - $AgNO_3$ . — 0.2544 g Sbst.: 21.8 ccm  $\frac{1}{10}$ - $AgNO_2$ .

$C_{10}H_{13}O_2NCl_2$ . Ber. Cl 30.30. Gef. Cl 28.01, 30.38.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf salzsaures Benzyl-methyl-glycylchlorid.

In einem mit Gas-Zuleitungs- und -ableitungsrohr versehenen Kolben wurden 40 g Benzol mit 10 g salzsaurem Benzyl-methyl-glycylchlorid verrührt. Nachdem die Luft durch Kohlensäure aus dem Kolben verdrängt war, fügte man 4 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu, worauf sich das Säurechlorid sofort verflüssigte. Es bildeten sich zwei Schichten, eine obere farblose und eine untere gelblich gefärbte.

Aus der unteren Schicht entwichen fortwährend Gasblasen. Zur Unterstützung der Reaktion wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Gasentwicklung sehr lebhaft wurde. Nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden war die Reaktion beendet. Während der ganzen Zeit wurde ein schwacher Kohlensäurestrom durch den Apparat geschickt und das entweichende Gas über Kalilauge aufgefangen. Das Gas, von dem über 500 ccm gesammelt wurden, erwies sich als Kohlenoxyd. Es verbrannte unter Bildung von Kohlensäure und schwärzte verdünnte Palladiumchlorürlösung. Außerdem gab eine mit dem Gas geschüttelte, sehr verdünnte Blutlösung mit aller Schärfe das Spektrum des Kohlenoxyd-Hämoglobins. Neben dem Kohlenoxyd entwickelte sich reichlich Chlorwasserstoff.

Von dem flüssigen Reaktionsprodukt wurde zunächst die obere Benzolschicht möglichst vollständig abgegossen; sie hinterließ beim Abdampfen nur Spuren eines krystallinischen Rückstandes. Die untere, ölige Schicht wurde unter Eiskühlung mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther nahm fast nichts auf. Nun wurde mit 40 ccm 33-prozentiger Kalilauge übersättigt, wobei sich ein Öl ausschied, das mit Äther aufgenommen wurde. In der wäßrigen Flüssigkeit ließ sich bei sofortiger Prüfung Formaldehyd nachweisen. Das Öl lieferte bei der Destillation bei 8 mm zunächst eine Fraktion vom Sdp. 70—100°, die sich als Benzyl-methylamin erwies. Dann folgte eine zweite, weit größere Fraktion (4 g) vom Sdp<sub>s</sub>. 172—175°. Sie bildete ein schwach gelbliches Öl, dessen Analyse zur Formel  $C_{17}H_{22}N_2$  führte:

0.1694 g Subst.: 0.4980 g  $CO_2$ , 0.1318 g  $H_2O$ . — 0.1716 g Subst.: 15.8 ccm N (14°, 770 mm).

$C_{17}H_{22}N_2$ . Ber. C 80.25, H 8.72, N 11.02.

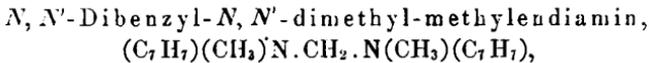
Gef. » 80.18, » 8.70, » 11.09.

Der Körper löste sich in verdünnter Salzsäure nur allmählich auf. Beim Erwärmen der salzsauren Lösung entwickelte sich Formaldehyd-Geruch, beim Destillieren mit Salzsäure enthielt das Destillat Formaldehyd, der durch die folgenden Farbreaktionen nachgewiesen werden konnte. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Morphin Violettfärbung, mit konzentrierter Schwefelsäure und Phloroglucin Blutrotfärbung, mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure Rosenrotfärbung. Wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft, so bestand der Rückstand aus salzsaurem Benzyl-methylamin vom Schmp. 173—174°.

Der Körper  $C_{17}H_{22}N_2$  zerfällt demnach mit Säuren nach der Gleichung:



Es ist auch gelungen, denselben Körper, das



aus Formaldehyd und Benzyl-methylamin synthetisch herzustellen. Wenn man eine wäßrige Lösung von salzsaurem Benzyl-methylamin mit Formaldehydlösung einige Stunden stehen läßt und dann alkalisch macht, so enthält das ausfallende Öl neben Benzyl-methylamin in beträchtlicher Menge einen Körper  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ , der mit dem oben beschriebenen identisch ist. Insbesondere liefert er beim Eindampfen mit Salzsäure Formaldehyd und salzsaures Benzyl-methylamin.

#### 41. A. Wohl und B. Mylo: Über den Weinsäure-dialdehyd.

[Mitteilung a. d. Organisch-chemischen Labor. d. Techn. Hochschule Danzig] (Eingegangen am 18. Januar 1912; vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar von Hrn. A. Wohl.)

Die Kohlehydrate sind Oxyaldehyde oder Oxyketone oder dazu gehörige Acetale, und dieser Umstand verleiht auch den niederen Gliedern der Oxyaldehyd-Gruppe in der Fettreihe als einfachsten Formen der Aldehydzucker ein gewisses Sonder-Interesse. Von diesem Gesichtspunkte aus hat der eine von uns seit einer Reihe von Jahren sich bemüht, die hier vorhandenen Lücken auszufüllen. Da der Abbau der Zuckerarten sowohl bei Anwendung der eigenen ältesten Methode<sup>1)</sup>, wie nach den später neu gefundenen Arbeitsweisen<sup>2)</sup> bisher versagt hat, sobald es sich darum handelte, von der  $\text{C}_4$ -Reihe in die  $\text{C}_3$ -Reihe überzugehen<sup>3)</sup>, so mußte der Weg des Aufbaues eingeschlagen werden. Es sind dann nach wesentlich gleichartigen Methoden der Glycerinaldehyd<sup>4)</sup>,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ , und der Methylglycerinaldehyd<sup>5)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ , nach einem anderen Verfahren der Amido-milchsäurealdehyd<sup>6)</sup>,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ , und endlich der Milchsäurealdehyd<sup>7)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ , synthetisch erhalten worden. Als nächster Schritt zur Vervollständigung des Gebietes bot sich die Aufgabe, einen Oxydialdehyd, vor

<sup>1)</sup> B. 26, 730 [1893]; 30, 3101 [1897]; 32, 3666 [1899] usw.

<sup>2)</sup> O. Ruff, 31, 1573 [1898]; 32, 550 [1899]; 32, 3672 [1899]. C. Neuberg, Bio. Z. 7, 527 [1908].

<sup>3)</sup> B. 32, 3669 [1899]; 34, 1365 [1901].

<sup>4)</sup> B. 31, 1796, 2394 [1898]; 33, 3095 [1900].

<sup>5)</sup> B. 35, 1904 [1902]. <sup>6)</sup> B. 40, 92 [1907]. <sup>7)</sup> B. 41, 3599 [1908].