

viel Alkohol umkrystallisiert, woraus es sich in ziegelroten, feinen Nadelchen mit blauem Oberflächenglanz ausscheidet. Schwer löslich in Alkohol und Wasser, in Benzol und Äther unlöslich. Schmp. 215° (früher 212°). Es liegt das Chlorhydrat einer Base von der Zusammensetzung $C_{19}H_{24}N_2O_4$ vor.

0.1234 g Sbst.: 0.2730 g CO_2 , 0.0783 g H_2O . — 0.1101 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 717 mm).

$C_{19}H_{24}N_2O_4Cl$. Ber. C 59.92, H 6.58, N 7.36.

Gef. » 60.34, » 7.05, » 8.29.

362. Erich Schmidt:

Über alkylierte Iso-[acyl-glykokollester] und Phenylhydrazidoester.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Juli 1914.)

Durch Schütteln ätherischer Lösungen von Iminoäthern und der in naher Beziehung stehenden Iminokohlensäureestern mit wäßrigem Hydroxylaminchlorhydrat gelang es J. Houben und Mitarbeitern¹⁾, die bis dahin unbekanntenen Hydroxim-säureester resp. Oximino-kohlensäureester darzustellen. Bei Betrachtung des Reaktionsmechanismus, für dessen ausführliche Darstellung auf die unten angegebene Literatur verwiesen sei, erscheint nur die an Kohlenstoff doppelt gebundene Iminogruppe (:C:NH) dazu befähigt, eine derartige Umwandlung einzugehn, die bei der soeben erwähnten Reaktion auf einen Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl hinausläuft. Es ist Aufgabe vorliegender Arbeit zu zeigen, daß diese Überführung der Iminogruppe in die Oximinogruppe nicht auf einer spezifischen Wirkung von Hydroxylaminchlorhydrat beruht, daß es sich vielmehr um eine allgemein gültige Reaktion hinsichtlich der Substituierbarkeit des fraglichen Wasserstoffatoms handelt. Dieser Methode, die es gestattet, durch Umsetzen der die Gruppierung :C:NH enthaltenden Verbindungen mit den Chlorhydraten von Basen eine große Anzahl von Substitutionen auszuführen, ist in zweifacher Hinsicht eine erhebliche Bedeutung zuzumessen. Einerseits ist man sehr schnell befähigt, einen einwandfreien Konstitutionsnachweis für eine an Kohlenstoff doppelt gebundene Iminogruppe zu liefern, was in vielen Fällen bis jetzt nicht mit unbedingter Sicherheit hat entschieden werden können. Andererseits gelingt es, über die Iminogruppe das an Kohlenstoff gebundene

¹⁾ B. 46, 2450, 3618 [1913].

Carbonyl-Sauerstoffatom indirekt zu reaktivieren, und somit Umsetzungen zugänglich zu machen, die es sonst einzugehen nicht imstande wäre.

So gelingt es, durch Einwirkung von Glykokollester-chlorhydrat auf Iminoäther Verbindungen von der allgemeinen Formel $R(R'O)C:N.CH_2.CO_2C_2H_5$ herzustellen — gleichsam als Kondensationsprodukte von Säureestern mit Glykokollester unter Wasseraustritt entstanden — ein Weg, der bis jetzt zu gleichem Ergebnis nicht geführt hat. Was die Auffassung dieser Verbindungen betrifft, so lassen sie sich mit Hinblick auf die tautomere Formel der acylierten Glykokollester, denen die allgemeine Formel $R.C(OH):N.CH_2.CO_2R$ zuzuschreiben wäre, als deren alkylierte Derivate ansprechen, weshalb für diese Verbindungen die Bezeichnung alkylierte Iso-[acylglykokollester] gewählt wurde. Der Beweis für die angenommene Struktur wird, abgesehen von ihrer Bildungsweise, durch die leichte Spaltbarkeit mittels Säuren geliefert, bei der man Säureester und Glykokollester erhält.

Läßt man an Stelle von Glykokollester-chlorhydrat salzsaures Phenylhydrazin auf Iminoäther einwirken, so gelangt man zu der bis dahin noch unbekanntem Körperklasse der Phenylhydrazidoäther von der allgemeinen Zusammensetzung $R(R'O)C:N.NH.C_6H_5$. Diese Verbindungen unterscheiden sich von den Phenylhydrazonen durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms und zeichnen sich durch große Unbeständigkeit gegenüber Sauerstoff und verdünnten Säuren aus, mittels deren sie in Ester und Phenylhydrazinsalz gespalten werden (Strukturbeweis). Bemerkte sei noch, daß Pinner¹⁾ bereits versuchte, diese Verbindungen herzustellen; er gelangte aber, da er sich eines Überschusses von Phenylhydrazin bediente, zu den Phenylhydrazidinen.

Methode zur Darstellung von Iminoäthern.

Bei der Herstellung der für nachstehende Umsetzungen verwandten Iminoäther verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

In eine Einschmelzflasche füllt man mittels eines ausgezogenen Reagensglases, das fast bis auf den Boden der Flasche reicht, das Nitril, aldann die entsprechende Menge (ein Molekül) über Natrium destillierten Alkohol, worauf man mit soviel über Natrium getrocknetem Petroläther nachspült, als einer 4—5 cm hohen Schicht entspricht. Die Einschmelzflasche wird mittels eines mit seitlicher Kerbe versehenen Korkes verschlossen, durch den ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Glasrohr führt. Beim Abkühlen mittels eines Eis-Kochsalz-

¹⁾ Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate, S. 205—207.

Gemisches entmischen sich Petroläther und Nitril, so daß ersterer beim nunmehrigen Einleiten der berechneten Menge (ein Molekül) gut getrockneten Chlorwasserstoffs einen wirksamen Abschluß gegen Feuchtigkeit bildet, worauf man nach beendeter Operation die Einschmelzflasche zuschmilzt und fast wagerecht in Eis legt, um das Chlorhydrat in möglichst großer Schicht erstarren zu lassen, was für die leichtere Gewinnung der freien Iminoäther von Vorteil ist. Zu diesem Zweck öffnet man die Einschmelzflasche, gießt den Petroläther ab, überschichtet mit Äther und fügt unter Eis-Kochsalz-Kühlung eine gut gekühlte 33-proz. Kaliumcarbonatlösung (1 Molekül) hinzu. Ist alles Chlorhydrat zersetzt, so äthert man den Iminoäther zwei- bis dreimal aus und verarbeitet die vereinigten ätherischen Lösungen in der weiter unten angegebenen Weise.

Chlor-acetimino-äthyläther-chlorhydrat,
 $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5, \text{HCl}$.

Unter Verwendung von 10 g Chlor-acetonitril und 6.1 g über Natrium destilliertem Äthylalkohol erhält man nach Einleiten von 4.9 g Chlorwasserstoffgas den alsbald prächtig krystallisierenden, zu einer festen Masse erstarrenden, salzsauren Chlor-acetimino-äthyläther¹⁾. Nach Zertrümmern der Einschmelzflasche wird das unter getrocknetem Petroläther im Mörser zerriebene Chlorhydrat abgesaugt, mit getrocknetem Äther gewaschen und über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet.

Das Rohprodukt ergab folgenden Chlorgehalt:

0.1848 g Sbst.: 0.3314 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{ONCl}_2$. Ber. Cl 44.88. Gef. Cl 44.34.

Acetimino-thioäthyläther-chlorhydrat, $\text{CH}_3\text{C}(\text{:NH})\text{SC}_2\text{H}_5, \text{HCl}$.

Unter Verwendung von 10 g Acetonitril, 15 g Äthylmercaptan und 8.88 g Chlorwasserstoff wurde der erste rein aliphatische salzsaure Iminothioäther in quantitativer Ausbeute gewonnen. Nach beendetem Einleiten von Chlorwasserstoff erstarrt nach einigen Stunden der salzsaure Acetimino-thioäthyläther in prachtvollen Prismen. Die Einschmelzflasche wird nach Abgießen des Petroläthers zerschlagen, ihr Inhalt zwecks Fernhalten von Feuchtigkeit im Mörser unter Petroläther zerrieben, alsdann abgesaugt, mit getrocknetem Petroläther einigemal gewaschen und über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet. Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol löslich. Es unterscheidet sich von dem ihm entsprechenden Sauerstoffäther-chlorhydrat charakteristisch dadurch, daß es selbst beim Erwärmen seiner alko-

¹⁾ Vergl. Steinkopf und Malinowski, B. 44, 2901 [1911].

lischen Lösung nicht unter Abscheidung von Chlorammonium zersetzt wird, ein Verhalten, das an die Beständigkeit des von Pinner hergestellten salzsauren Benzimidothioamyläthers¹⁾ erinnert. Das Rohprodukt lieferte folgende Analysenzahlen:

0.2342 g Sbst.: 0.2437 g AgCl.

$C_4H_{10}NClS$. Ber. Cl 25.4. Gef. Cl 25.73.

Äthyl-iso-[acetyl-glykokollester],

$CH_3.C(OC_2H_5):N.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Das aus 5 g Acetonitril und Äthylalkohol gewonnene Iminoätherchlorhydrat (15.06 g) wird nach Abgießen des Petroläthers und Überschichten mit Äther in der Einschmelzflasche mittels einer gut gekühlten Lösung von 17.3 g Kaliumcarbonat in 20 ccm Wasser unter Eis-Kochsalz-Kühlung zersetzt. Man äthert den freien Iminoäther mehrmals aus und schüttelt die vereinigten ätherischen Auszüge etwa 5 Minuten kräftig mit einer gekühlten Lösung von 17.1 g Glykokollesterchlorhydrat in 20 ccm Wasser. Hierauf hebt man den Äther ab, äthert die wäßrige Lösung noch zweimal aus und trocknet die vereinigten ätherischen Auszüge über geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein gelblich-grün gefärbtes Öl. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 14 g, d. h. 66.3% der Theorie. Da der Ester bei 12 mm Druck nicht ganz unzersetzt übergeht, wurde er, so wie seine Homologen, im Hochvakuum destilliert und bei 0.27 mm Druck und 90° Ölbadtemperatur bei 58–59° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten. Die Verbindung färbt sich gleich ihren Homologen bei längerem Zutritt von Luft gelb und wird daher zweckmäßig in einem zugeschmolzenen Glasrohr unter einer Kohlendioxidatmosphäre aufbewahrt. Indessen färbt sich die so behandelte Verbindung nach einigen Tagen schwach grüngelb. Sie ist in organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwerer löslich und wird durch wäßrige Säuren langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen in Essigester und Glykokollester gespalten (Strukturbeweis). Mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff liefert der Ester einen bei Eistemperatur erstarrenden Körper.

Das im Hochvakuum zweimal destillierte Produkt ergab folgende Analysenzahlen:

0.1521 g Sbst.: 0.3080 g CO_2 , 0.1179 g H_2O . — 0.1715 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 753 mm Hg von 17°).

$C_8H_{15}NO_2$. Ber. C 55.45, H 8.73, N 8.09.

Gef. > 55.23, > 8.67, > 7.84.

¹⁾ Pinner: Die Imidoäther und ihre Derivate, S. 61.

Methyl-iso-[acetyl-glykokollester], $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$.

Die ebenso wie das Äthylderivat hergestellte Verbindung siedet bei 0.33 mm und 80° Ölbadtemperatur bei 56–57°. Es unterscheidet sich von seinem Homologen durch seine größere Wasserlöslichkeit. Aus 26.6 g Acetiminomethylester-chlorhydrat erhält man durch Umsetzung mit einer Lösung von 34 g Glykokollester-chlorhydrat in 60 ccm Wasser 12.5 g, d. h. 32% der Theorie obiger Verbindung als Rohprodukt. Zur Analyse wurde der Ester zweimal im Hochvakuum destilliert.

0.1415 g Sbst.: 10.6 ccm N (21°, 766 mm Hg von 19°).

$\text{C}_7 \text{H}_{13} \text{NO}_2$. Ber. N 8.81. Gef. N 8.61.

Methyl-iso-[propionyl-glykokollester],

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$.

Diese dem Äthyl-iso-[acetyl-glykokollester] isomere Verbindung, von dem sie sich durch geringere Löslichkeit in Wasser unterscheidet, siedet bei 0.25 mm Druck und 90° Ölbadtemperatur bei 59–60°. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 9.3 g, d. h. 29.5% der Theorie bei Verwendung einer Lösung von 25.5 g Glykokollester-chlorhydrat in 45 ccm Wasser und 22.5 g Iminoäther-chlorhydrat. Zur Analyse wurde der Ester zweimal im Hochvakuum destilliert.

0.1395 g Sbst.: 0.2824 g CO_2 , 0.1084 g H_2O . — 0.1488 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 765 mm Hg von 16°).

$\text{C}_6 \text{H}_{13} \text{NO}_2$. Ber. C 55.45, H 8.73, N 8.09.

Gef. » 55.21, » 8.69, » 7.9.

Acet-phenylhydrazido-äthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(: \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5) \cdot \text{OC}_2 \text{H}_5$.

Der aus 10 g Acetiminoäthyläther-chlorhydrat durch Zersetzung mittels einer Lösung von 11.4 g Kaliumcarbonat in 25 ccm Wasser gewonnene Iminoäther wird in ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit einer wäßrigen Lösung von 11.7 g Phenylhydrazin-hydrochlorid geschüttelt. Das infolge der Umsetzung stark rotgefärbte Reaktionsgemisch wird nach Abgießen der ätherischen Schicht nochmals ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther zweckmäßig in einem durch konzentrierte Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Kohlendioxidstrom abdestilliert. An Rohprodukt erhält man 10 g, d. h. 69% der Theorie, die bei 145–147° (13 mm, Ölbad 180°) als bernsteingelbes, dickflüssiges Öl übergehen. Der Phenylhydrazidoäther ist in Wasser schwer löslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, wird durch verdünnte Säuren in Phenylhydrazin-Salz und Essigsäureester gespalten. Bei kurzer Berührung mit der atmosphärischen Luft färben sich die Phenylhydrazidoäther rotbraun, weshalb man sie in zugeschmolzenen Glasgefäßen unter Kohlendioxid

aufbewahrt. Zur Analyse wurde der bei 13 mm destillierte Ester nochmals im Hochvakuum bei 0.3 mm destilliert.

0.1327 g Subst.: 0.3269 g CO₂, 0.0933 g H₂O. — 0.1484 g Subst.: 19.8 ccm N (16°, 761 mm Hg von 20°).

C₁₀H₁₄N₂O. Ber. C 67.36, H 7.92, N 15.73.

Gef. » 67.18, » 7.87, » 15.55.

Propion-phenylhydrazido-methylester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$.

Diese dem Acet-phenylhydrazido-äthylester isomere Verbindung siedet bei 148° (12 mm, Ölbadtemperatur 180°) unter geringer Zersetzung, kenntlich an der roten Farbe des Destillates, während die bei 88—89° (0.29 mm) übergehende Verbindung eine hellgelbe Farbe besitzt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 13 g, d. h. 40 % der Theorie, bei Verwendung von 26 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 22.5 g Iminoäther-chlorhydrat. Zur Analyse wurde der Ester zweimal im Hochvakuum destilliert.

0.1201 g Subst.: 0.2962 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1833 g Subst.: 25 ccm N (15°, 751 mm Hg von 16°).

C₁₀H₁₄N₂O. Ber. C 67.36, H 7.92, N 15.73.

Gef. » 67.26, » 7.73, » 15.76.

Bemerkt sei noch, daß die Verbindung im sonstigen Verhalten dem zuvor beschriebenen Phenylhydrazidoäther gleicht.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Es sei mir gestattet, Sr. Exzellenz E. Fischer für das mir bei dieser Arbeit bewiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

363. Eduard Buchner, Kurt Langheld und Siegfried Skraup: Bildung von Acetaldehyd bei der alkoholischen Gärung des Zuckers durch Luftsauerstoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. August 1914.)

Vor etwa einem Jahr haben Buchner und Langheld kurz mitgeteilt¹⁾, daß es gelungen sei, die Bildung kleiner Mengen von Acetaldehyd nachzuweisen, wenn Zucker durch Hefesaft unter Zusatz von primärem und sekundärem Natriumphosphat (nach von Euler und Fodor²⁾) bei 25° vergoren und gleichzeitig die Flüssigkeit fortwährend von Äther durchströmt wird. Der Aldehyd konnte durch Schmelzpunkt und Mischprobe seines *p*-Nitrophenylhydrazons identifiziert

¹⁾ B. 46, 1972 [1913].

²⁾ Bio. Z. 36, 404 [1911].