

Reinigung mit Eisen und 75-proz. Essigsäure zu 4-Amino-hydrinden reduziert. Es zeigt Sdp.<sub>754</sub> 235° und ist ein farbloses Öl von charakteristischem, von dem der 5-Aminoverbindung deutlich verschiedenen Geruch.

Die Benzoylverbindung daraus krystallisiert aus 60-proz. Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 135—136°, Misch-Schmp. mit 5-Benzoylamino-hydrinden (aus Alkohol + Wasser lange Nadeln vom Schmp. 137°) um 125°.

0.1012 g Sbst.: 0.3000 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 80,97, H 6,37. Gef. C 80,87, H 6,37.

Auch der Azofarbstoff, zu dem die Base nach dem Diazotieren mit β-Naphthol zusammentritt, besitzt andere Eigenschaften wie das 5-Amino-hydrinden-Derivat, das vorhin beschrieben wurde. Er krystallisiert aus Eisessig in langen, roten Nadeln und schmilzt bei 141—142°.

## 120. M. Bergmann und A. Miekeley: Notiz über Trialdehyd-Verbindungen primärer Amine.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 14. Februar 1924.)

Kürzlich<sup>1)</sup> wurde mitgeteilt, daß sich Formaldehyd mit Derivaten gewisser Protein-Bausteine (Glycin-ester, Glycin-amid, Serin-ester) zu wohlcharakterisierten, destillierbaren oder krystallisierten Triformalverbindungen vereinigt. Im Folgenden zeigen wir, daß dieser Verbindungstypus nicht auf Amino-säure-Derivate beschränkt ist. Auch Äthylamin und Allylamin vereinigen sich mit Formaldehyd im Verhältnis von 1:3 Mol. Triformal-äthylamin und Triformal-allylamin sind farblose, verhältnismäßig tief siedende Flüssigkeiten, die mit Säuren leicht wieder ihren Aldehyd abgeben. Daß auch andere Aldehyde, wenigstens aliphatische, mit primären<sup>2)</sup> Aminen nach demselben Verbindungstypus zusammentreten, zeigen Triacetaldehyd-äthylamin und Triacetaldehyd-allylamin.

Für die Formulierung dürften vorerst cyclische Strukturen nach dem Schema  $R \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} O \cdot CH(R) \\ O \cdot CH(R) \end{array} \right\rangle N \cdot R'$  ausreichen. Wir bemerken aber, daß wir bisher Zeichen für das Auftreten isomerer Formen, wie sie nach obigem Strukturbild denkbar sind, nicht beobachtet haben.

Benzaldehyd scheint keine Neigung zur Bildung so aldehyd-reicher Gebilde zu besitzen. Er vereinigt sich mit Allylamin in äquimolekularem Verhältnis zu dem angenehm riechenden, flüssigen Benzyliden-allylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.CH<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>. Es dürfte manchmal mit Vorteil Verwendung finden, wenn die Doppelbindung des Allylamins verändert werden soll, ohne die stickstoff-haltige Gruppe in Mitleidenschaft zu ziehen. Der eingeführte Aldehyd ist hinterher leicht wieder zu entfernen.

### Beschreibung der Versuche.

Triformal-äthylamin, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>:N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

In 60 ccm einer frisch destillierten 30-proz. wäßrigen Formaldehyd-Lösung wurden unter Kühlung mit Kältemischung 4 g Äthylamin in Por-

<sup>1)</sup> M. Bergmann, M. Jacobson und H. Schotte, H. 131, 18 [1923].

<sup>2)</sup> In der oben zitierten Arbeit ist auf S. 21 irrtümlicherweise von sekundären, statt von primären Aminen die Rede.

tionen eingetragen. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherteil mit Natriumsulfat kurz getrocknet und destilliert:

I. Fraktion unter 42 mm bei 62—64°: 2.2 g. — II. Fraktion unter 14 mm bei 70—73°: 0.9 g. (Gef. C 55.8, H 10.7, N 16.8. Nicht näher untersucht.) Rückstand gering, geht erst über 100° unter Zersetzung über.

Die erste Fraktion war ziemlich reines Triformal-äthylamin.  
0.1135 g Sbst.: 0.2124 g CO<sub>2</sub>, 0.0961 g H<sub>2</sub>O. — 0.1643 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 754 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (117.1). Ber. C 51.28, H 9.48, N 11.97. Gef. C 51.04, H 9.47, N 12.23.

0.2686 g Sbst., mit Phosphorsäure gespalten und destilliert, gaben 253 ccm einer Formaldehyd-Lösung, von der 25 ccm 13.55 ccm  $n_{10}^{\text{Jod}}$ -Lösung verbrauchten, entsprechend insgesamt 0.2058 g CH<sub>2</sub>O, statt der theoretischen 0.2066 g.

Das Pikrat des Triformal-äthylamins wurde bei einiger Vorsicht in Essigester-Lösung bei 20° in hübschen kanariengelben Prismen vom Schmp. 75° erhalten.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> (346.14). Ber. C 38.13, H 4.08, N 16.19. Gef. C 38.06, H 4.25, N 16.62.

Der Formaldehyd-Gehalt fiel bei der üblichen Bestimmung etwas zu niedrig aus und lag zwischen den Zahlen für 2 und für 3 Mol. Aldehyd. Vielleicht wird ein Teil während der Operation durch die Pikrinsäure zerstört.

Triacetaldehyd-äthylamin, (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>:N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Herstellung, wie eben bei der Formaldehyd-Verbindung beschrieben. 3 g Äthylamin gaben bei 2-maliger Destillation 2.5 g eines konstant bei 59—60° unter 15 mm übergelenden, farblosen Präparates.

0.1372 g Sbst.: 0.3011 g CO<sub>2</sub>, 0.1329 g H<sub>2</sub>O. — 0.1162 g Sbst.: 9.4 ccm N (23°, 760 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (159.15). Ber. C 60.32, H 10.77, N 8.80. Gef. C 59.85, H 10.84, N 9.17.

Die etwas unscharfen Zahlen hängen mit der großen Unbeständigkeit der Verbindung zusammen. An der Luft ist sie nach wenigen Stunden völlig zersetzt. Darum riecht sie auch nach Acetaldehyd und nach Äthylamin. Auch mit Pikrinsäure entsteht in der Kälte sofort unter Abspaltung des gesamten Aldehyds Äthylamin-Pikrat vom Schmp. 165°).

Triformal-allylamin, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>:N.CH<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>.

Die Triformaldehyd-Verbindung entsteht aus 5 g Allylamin und 75 ccm frisch destillierter starker Formaldehyd-Lösung bei 1-stdg. Stehen, Ausäthern, Trocknen und Destillieren als leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 38—40° unter 1.5 mm Druck. Ausbeute 3 g. Bei 68—70° gehen unter demselben Druck 2 g einer aldehyd-reicheren Substanz über (s. u.). Der Rückstand war wieder nicht ohne Zersetzung destillierbar.

0.1133 g Sbst.: 0.2321 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O. — 0.1369 g Sbst.: 12.9 ccm N (22°, 755 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (129.1). Ber. C 55.77, H 8.59, N 10.85. Gef. C 55.87, H 8.85, N 10.66.

0.0241 g Sbst. verbrauchten bei der Formaldehyd-Bestimmung 11.14 ccm  $n_{10}^{\text{Jod}}$ -Lösung. Gef. 69.37% Formaldehyd statt 69.75%.

Triformal-allylamin ist verhältnismäßig beständig. Mit Säuren spaltet es aber, besonders in der Wärme, allen Formaldehyd ab.

Die zuvor erwähnte zweite Fraktion war etwas dickflüssiger, roch recht deutlich nach Formaldehyd und enthielt viel mehr Kohlenstoff: Gef. C 62.47, H 9.33, N 15.87. Für C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (267.22) (aus 3 Mol. Allylamin und 5 Mol. Formaldehyd unter Austritt von 3 Mol. Wasser) würden sich C 62.87, H 9.43, N 15.73 berechnen.

<sup>3)</sup> Smolka, M. 6, 917 [1885].

Aber der Formaldehyd des Präparates überstieg mit 58.6% etwas den theoretischen Wert (56.16%).

Triacetaldehyd-allylamin,  $(C_2H_4)_3O_2:N.CH_2.CH:CH_2$ .

Aus 3 g Allylamin mit 20 g Acetaldehyd (großer Überschuss) unter guter Kühlung. Wenn man schon nach 15 Min. aufarbeitet, erhält man erhebliche Mengen (3.2 g) Triacetaldehyd-Verbindung als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 48—50° unter 2.5 mm. Sie ist äußerst unbeständig und auch bei Feuchtigkeitsabschluß nach wenigen Stunden völlig zersetzt. Darum sind die Analysenzahlen für Kohlenstoff nicht ganz scharf.

0.1273 g Sbst.: 0.2920 g  $CO_2$ , 0.1149 g  $H_2O$ . — 0.1458 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 756 mm, 33-proz. KOH).

$C_9H_{17}O_2N$  (171.15). Ber. C 63.10, H 10.01, N 8.19. Gef. C 62.56, H 10.10, N 8.25.

Benzyliden-allylamin,  $C_6H_5.CH:N.CH_2.CH:CH_2$ .

In 12 g Allylamin wurden unter guter Kühlung allmählich 20 g reiner Benzaldehyd in mehreren Portionen gegeben. Dabei findet jedesmal unter Selbsterwärmung starke Trübung und Wasserabspaltung statt. Schließlich sammelt sich am Boden eine beträchtliche wäßrige Schicht. Man hebt die obere nach Zugabe von wenig Äther ab, trocknet mit Pottasche und destilliert. Bei 12 mm und 96° geht die Benzyliden-Base sofort scharf und mit nahezu quantitativer Ausbeute als kaum gefärbte, angenehm riechende Flüssigkeit über.

0.1460 g Sbst.: 0.4422 g  $CO_2$ , 0.1000 g  $H_2O$ . — 0.1432 g Sbst.: 12.3 ccm N (16°, 754 mm, 33-proz. KOH).

$C_{10}H_{11}N$  (145.10). Ber. C 82.70, H 7.64, N 9.65. Gef. C 82.63, H 7.66, N 9.96.

Die Base färbt sich an der Luft allmählich gelb. Sie entfärbt Permanganat augenblicklich energisch. Von verd. Salzsäure wird sie gelöst, aber sehr schnell unter Abspaltung von Benzaldehyd zersetzt.

Brom wird momentan addiert. Das in quantitativer Ausbeute gebildete *N*-Benzyliden- $\beta,\gamma$ -dibrom-propylamin läßt sich aus der Lösung in Petroläther durch Verdunsten oder aus Methylalkohol mit wenig Wasser in gut ausgebildeten zentimeterlangen, glasglänzenden Prismen und Platten vom Schmp. 36—37° erhalten.

$C_{10}H_{11}NBr_2$  (305.01). Ber. C 39.34, H 3.63, N 4.59, Br 52.43.

Gef. » 39.12, » 3.70, » 4.69, » 52.51.

Auch das Dibromid wird trotz seiner geringen Löslichkeit in Wasser von warmer verd. Salzsäure sofort in Dibrompropylaminsalz und Benzaldehyd gespalten.

## 121. E. Wedekind: Zur Kenntnis der Ketopinsäure; Überführung in Nor-camphan-1-carbonsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hamm-Münden.]

(Eingegangen am 12. Februar 1924.)

Die Konstitution der Ketopinsäure = Nor-10-campher-1-carbonsäure (I) kann auf Grund der kürzlich mitgeteilten Versuche von E. Wedekind, D. Schenk und R. Stüsser<sup>1)</sup> als gesichert bezeichnet werden. Es lag daher nahe, von dieser Ketonsäure durch Ersatz des Keton-Sauerstoffes durch Wasserstoff zu der bisher nicht bekannten Nor-camphan-1-carbonsäure (II), dem niederen Homologen der Camphan-carbonsäuren zu gelangen:

<sup>1)</sup> B. 56, 633 ff. [1923].