

425. Paul Baumgarten und Gunther Glatzel: Die Einwirkung von Alkalilauge auf das Natriumsalz des enol-Glutaconsäure-dialdehyds. Zur Kenntnis des Sorbinaldehydes.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1926.)

Unterwirft man die Lösung des Natriumsalzes des δ -Oxy- α , γ -butadien- α -aldehydes (I)¹⁾, der Enolform des Glutaconaldehydes, in einer ungefähr 7.5-proz. Natronlauge der Wasserdampf-Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen ein gelbes Öl von intensivem, an überreife Birnen erinnerndem Geruch über, das im wäßrigen Kondensat suspendiert bleibt. Bei der Aufarbeitung wurde das Öl als ein Gemisch zweier Aldehyde der Zusammensetzung C_6H_8O und $C_8H_{10}O$ erkannt. Im wäßrigen Kondensat wurden als weitere Reaktionsprodukte Acetaldehyd und Crotonaldehyd gefunden; außerdem konnte aus dem alkalischen Destillationsrückstand, welcher sehr stark verharzt war, Ameisensäure gewonnen werden.

Für die Ermittlung der Konstitution der beiden Aldehyde C_6H_8O und $C_8H_{10}O$ waren die Angaben der Literatur über Aldehyde gleicher Zusammensetzung nur von geringem Nutzen.

Kekulé²⁾ gewann bei der Kondensation von Acetaldehyd mit sich selbst oder mit Crotonaldehyd mittels Zinkchlorids eine Substanz C_6H_8O vom Sdp. etwa 172° und eine annähernd konstant siedende Verbindung der Formel $C_8H_{10}O$. Infolge der kleinen, zur Verfügung stehenden Mengen sind die Substanzen nur unzulänglich charakterisiert worden. Zeisel erhielt mit v. Bitto³⁾ und Neuwirth⁴⁾ aus Nebenprodukten der Acetaldehyd-Kondensation mittels Natriumacetats zwei isomere Aldehyde C_6H_8O mit den Sdpp. 24–26 55–60° und 75–80°. Von diesen erwies sich, wie die Untersuchung ihrer Hydrierungsprodukte ergab, das höher siedende Isomere als ein Hexadienal mit normaler Kohlenstoff-Kette. Eine Substanz $C_8H_{10}O$ haben Zeisel und seine Mitarbeiter nicht beobachtet.

Sabatier und Gaudion⁵⁾ gelangten durch Überleiten von Acet- oder Paraldehyd-Dämpfen über UO_2 als Katalysator bei 360° zu verschiedenen Kondensationsprodukten, deren Natur durch Hydrierung am Nickel-Kontakt bei 200° ermittelt wurde. Hierbei lieferte die besonders interessierende Fraktion (Sdp. 130–220°) in der Hauptmenge normales Hexanol neben Octanol und Decanol. Die bei der katalytischen Crotonisation gewonnenen Substanzen sind also u. a. als Hexadienal-(1) und Octatrienal anzusehen.

Die in vorliegender Arbeit beschriebene, durch Analyse als C_6H_8O erkannte Verbindung siedet unter einem Drucke von 30 mm bei 76°. Frisch destilliert, gibt sie alle Aldehyd-Reaktionen. Mit Phenyl-hydrazin gelang es nicht, ein definiertes Phenyl-hydrason darzustellen. Dagegen bildet der Aldehyd ein gut krystallisiertes Semicarbazon, welches analysenrein zu gewinnen ist. Bei der Behandlung mit Brom werden 4 Atome Brom addiert. Auch durch Hydrierung am Palladium-Kontakt können zwei Doppelbindungen zufolge der Aufnahme einer vier Atomen entsprechenden Wasserstoffmenge festgestellt werden. Der dabei entstandene hydrierte Aldehyd liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd *n*-Capronsäure, welche in Gestalt ihres konstant schmelzenden Amides leicht identifiziert wurde. Damit

1) P. Baumgarten, B. **57**, 1622 [1924], **59**, 1170 [1926].

2) A. **162**, 105–107 [1872]. 3) M. **29**, 591 [1908].

4) A. **433**, 121 [1923]. 5) C. r. **166**, 632 [1918].

war der Aldehyd als ein doppelt ungesättigter mit normaler Kohlenstoffkette erkannt. Darüber hinaus gelang es, die Lage der beiden Äthylen-Bindungen zu ermitteln, und zwar durch einfache Oxydation des ungesättigten Aldehydes mit Silberoxyd. Man erhält eine krystallisierte Säure, deren Identität mit Sorbinsäure in zweifelsfreier Weise sichergestellt wurde. Der vorliegende Aldehyd ist also ein Hexadien(2.4)-al-(1), d. i. Sorbinaldehyd (IV).

Bereits Zeisel und Neuwirth haben ihrem Hexadienal vom Sdp.₂₄₋₂₆ 75—80° die Strukturformel des Sorbinaldehydes zugewiesen, ohne indessen die für diesen gültige Lage der beiden Äthylen-Bindungen zu beweisen. Da die genannten Autoren ein Semicarbazon nicht beschrieben haben, so bleibt für einen Vergleich ihrer Substanz mit dem jetzt sichergestellten Sorbinaldehyd neben den sonstigen, für ungesättigte Aldehyde ziemlich allgemein übereinstimmenden Eigenschaften hauptsächlich die Angabe des Siedepunktes übrig. Diese stimmt ja mit der hier gefundenen (Sdp.₃₀ 76°) einigermaßen überein, so daß in dem von Zeisel und Neuwirth untersuchten Produkt sehr wahrscheinlich Sorbinaldehyd vorgelegen hat. Doch bleibt für dieses immerhin noch die schon von Zeisel diskutierte Möglichkeit, daß es ein hinsichtlich der doppelten Kohlenstoff-Bindungen isomerisiertes Produkt ist, wenn man die Fehler bei der Siedepunkt-Bestimmung und den wohl nicht sehr großen Einfluß einer bloßen Verschiebung der Äthylen-Bindungen auf die Siedepunkte in Betracht zieht. Gleiche Überlegungen gelten bezüglich des Aldehydes C_8H_8O von Kekulé, sowie desjenigen von Sabatier und Gaudion. Auch in diesen Substanzen könnte Sorbinaldehyd vorgelegen haben.

Als zweites Produkt der Reaktion des Glutaconaldehyds mit Alkali wurde, wie erwähnt, ein Aldehyd $C_8H_{10}O$ gewonnen. Zweifellos ist diese Verbindung anderer Natur als die von Sabatier und Gaudion als Octatrienal angesprochene gleicher Zusammensetzung⁶⁾. Dies ergibt sich vor allem aus dem Ergebnis der Bromierung. Ein Octatrienal müßte bis zu 6 Atomen Brom addieren können; der hier beschriebene Aldehyd nimmt aber mit genügend großer Geschwindigkeit nur 4 Atome Brom auf, wobei gleichzeitig Bromwasserstoff abgespalten wird. Das Verhalten gegen Brom führt also zu dem Schluß, daß eine cyclische Verbindung mit zwei Doppelbindungen vorliegt, auf welche Brom unter den gewählten Bedingungen substituierend einwirkt.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung bestätigte den nach dem Siedepunkt wahrscheinlichen monomolekularen Zustand.

Der Versuch, durch katalytische Hydrierung unter Verwendung von Palladium vielleicht zu bekannten Produkten zu gelangen und so die Konstitution des ungesättigten Aldehydes aufzuklären, war wenig erfolgreich. Die Hydrierung führte offenbar zu verschiedenen Substanzen, deren Gemisch sich auch durch wiederholtes Fraktionieren nicht in konstant siedende Fraktionen zerlegen ließ. Die Analysen der Hauptfraktion ergaben kein eindeutiges Resultat. Ebenso unfruchtbar waren die Versuche mit einem Semicarbazon des hydrierten Aldehydes. Wegen der stets unzureichenden Mengen konnten eingehendere Untersuchungen nicht angestellt werden. Auch die Oxydation des ungesättigten Aldehydes erwies sich als wenig geeignet, um zu anderen, wohldefinierten Produkten zu kommen. Somit war eine Konstitutionsbestimmung auf den angegebenen Wegen nicht zu erreichen.

⁶⁾ Kekulé gibt von seinem Produkt $C_8H_{10}O$ außer der Zusammensetzung keine weitere Beschreibung, so daß es nicht zu einem Vergleich herangezogen werden kann.

densation in ähnlichem Sinne unterliegen, wie sie Kekulé, Zeisel, Sabatier und Mitarbeiter beobachtet haben. Doch findet eine solche Annahme an den Versuchs-Ergebnissen keine Stütze. So liefert der Crotonaldehyd allein bei der Wasserdampf-Destillation mit Natronlauge, also unter den maßgebenden Bedingungen, keine Anzeichen einer Kondensation zu den in Rede stehenden Aldehyden. Auch die Möglichkeit einer Kondensation von Crotonaldehyd und *enol*-Glutaconaldehyd ist auszuschließen. Nach Zugabe von Crotonaldehyd zu einer alkalischen Lösung des *enol*-Glutaconaldehydes unter verschiedenen Bedingungen kann zwar eine Reaktion beobachtet werden, doch führt sie nicht zu den gewünschten Produkten, oder sie ergibt diese in bedeutend verschlechterter Ausbeute.

Ganz ähnliche Resultate erhält man durch Anwendung von Acetaldehyd statt des Crotonaldehydes.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Aldehyd-Gemisches.

Wie durch viele Versuche festgestellt wurde, wächst die Ausbeute keineswegs proportional der Menge des angewandten Ausgangsmaterials; es erwies sich als günstig, auf einmal nur kleine Mengen Natriumsalz des Oxybutadien-aldehydes zu verarbeiten. Dies hat seinen Grund wohl darin, daß die gebildeten Aldehyde in geringeren Mengen durch den Wasserdampf schneller übergetrieben und so der verharzend wirkenden Natronlauge entzogen werden.

Man übergießt 3–5 g Natriumsalz, welches für den Zweck nicht umkrystallisiert zu werden braucht, mit 80–100 ccm 7.5-proz. Natronlauge, bringt die Lösung möglichst schnell zum Sieden und leitet dann sofort einen kräftigen Dampf-Strom hindurch. Wenn nach etwa 5 Min. die Hauptmenge des Öles übergegangen ist, wechselt man die Vorlage und destilliert nach Abstellung der Dampf-Zufuhr im eigenen Dampf weiter, bis ein kaum gefärbtes Destillat übergeht. Aus diesem zweiten Anteile wird weiteres Öl durch Halbdestillationen gewonnen, und zwar werden hierzu die zweiten Kondensate aus mehreren Destillationen (s. w. u.) vereinigt. Das gelbe Öl bildet mit dem Kondenswasser eine Suspension, welche sich nur langsam klärt. Man äthert sofort mehrere Male aus und trocknet die ätherische Lösung mit wasser-freiem Natriumsulfat.

Die Ausbeuten an Öl sind gering. Bestenfalls erhält man aus 3 g Natriumsalz, 0.15 g des Aldehyd-Gemisches, meistens jedoch sind die Ausbeuten kleiner. Es bedarf also zur Gewinnung einer größeren Menge einer großen Anzahl von Destillationen. Weil die ätherische Lösung des Rohöls aber nicht lange unverändert haltbar ist, so müssen die gesamten Destillationen tunlichst an einem Tage ausgeführt werden. Somit ist der Darstellung der fraglichen Aldehyde in größerem Maßstabe eine Grenze gesetzt.

Nachweis von Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Ameisensäure.

Die Hauptmenge der beiden Aldehyde findet man in dem wäßrigen Kondensat, das zur Aufarbeitung nach dem Ausäthern des suspendierten Öles gesammelt wird. Man erwärmt die wäßrige Lösung in einer Destillations-Apparatur mit schräg ansteigendem Kühler, dessen Kühlwasser eine Temperatur von 25–30° hat, langsam auf 36°, wobei nur der Acetaldehyd zusammen mit etwas Äther — vom Ausäthern her — überdestilliert. Zu seiner Identifizierung fügt man zu dem in Äther aufgefangenen Destillat

p-Nitrophenyl-hydrazin, welches sich schnell löst. Das nach dem Eindunsten verbliebene Nitrophenyl-hydrazon krystallisiert aus 30-proz. Alkohol in goldgelben Stäbchen und zeigt nach 2-maligem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 128,5° in Übereinstimmung mit den Angaben von Hyde⁷⁾.

Der Crotonaldehyd wird beim weiteren Erhitzen des wäßrigen Rückstandes mit den ersten Anteilen des überdestillierten Wassers aufgefangen. Nachdem die Hauptmenge gleich mit den ersten Tropfen übergegangen ist, wechselt man die Vorlage und destilliert noch etwa $\frac{1}{10}$ der Flüssigkeit ab. Dieses zweite Destillat unterwirft man einer Reihe von Halbdestillationen. In den jeweils ersten Anteilen ist immer Crotonaldehyd enthalten, den man abhebt, sammelt und über Calciumchlorid einige Stdn. trocknet. Er hat den für Crotonaldehyd typischen, erst obstartigen, dann furchtbar stechenden Geruch. Sein *p*-Nitrophenyl-hydrazon⁸⁾, dunkelrotbraune Krystalle mit blauem Glanz, hat nach dem Umkrystallisieren den verlangten Schmp. 184—185°.

Nachweis und Bestimmung der Ameisensäure geschahen bei einem besonders ausgeführten Versuch unter Verwendung von 3 g reinem, aus Methanol umkrystallisiertem Natriumsalz des *enol*-Glutaconaldehydes und 30 ccm 7,5-proz. Lauge. Der Destillationsrückstand wird filtriert, das Filtrat mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und dann einer Destillation unterworfen. Man destilliert den größten Teil ab und füllt das Destillat auf 250 ccm auf. Die Lösung zeigt saure Reaktion und die für Ameisensäure charakteristischen reduzierenden Eigenschaften. Sie wird mit Calciumcarbonat neutralisiert, filtriert und zur Trockne eingedampft. Man erhält 0,5 g Calciumformiat, welchem 0,35 g Ameisensäure entsprechen, d. h. die Reaktion, welche zur Bildung von Ameisensäure — siehe Reaktionsschema auf S. 2660 — führt, verbraucht nur ungefähr 38% von dem zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterial.

Isolierung des Sorbinaldehydes und des Aldehydes $C_8H_{10}O$.

Diese beiden Substanzen sind in der über Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung enthalten. Den Äther entfernt man am besten in mäßigem Vakuum bei einer Temperatur von ungefähr 5°, da namentlich der Sorbinaldehyd mit den Äther-Dämpfen flüchtig ist und eine relativ verdünnte ätherische Lösung vorliegt. Auch bedient man sich zweckmäßig eines Fraktionier-Aufsatzes, der gegen äußere Erwärmung durch Umwicklung mit Asbest-Schnur geschützt ist.

Das erhaltene Rohöl (gewöhnlich 5 g) wird nun einer Vakuum-Destillation unterworfen. Zur Vermeidung der Oxydation verdrängt man die Luft aus der Vakuum-Apparatur durch trockne Kohlensäure und leitet diese auch während der Destillation durch die Capillare ein. Zunächst arbeitet man im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe und fängt als Vorlauf eine geringe Menge Öl (ca. 0,4 g) zwischen 40° und 60° auf. Da bei erhöhter Temperatur leicht Verharzung eintritt, so nimmt man, um diese möglichst zurückzuhalten, die eigentliche Fraktionierung unter einem Druck von 1 mm Hg vor. Hierbei gehen zwischen 40° und 60° noch unreiner Sorbinaldehyd (bis 1 g) und zwischen 75° und 85° der Aldehyd $C_8H_{10}O$ (ca. 2 g) über. Ein erheblicher Teil verharzt trotz der niedrig gehaltenen Temperatur auch bei schnellem Arbeiten.

Sorbinaldehyd.

Schon der Vorlauf stellt reinen Sorbinaldehyd dar. Die eigentliche Fraktion enthält diesen, durch wenig $C_8H_{10}O$ verunreinigt. Zur vollkommenen Reinigung destilliert man nochmals in einem Vakuum von 1 mm, wobei die Hauptmenge konstant siedend bei 42° übergeht. Sdp.₃₀ 76°. Der Sorbin-

⁷⁾ B. 22, 1813 [1899].

⁸⁾ Spaeth, M. 31, 1027 [1910].

aldehyd ist ein kaum gefärbtes Öl von birnen-ähnlichem, etwas stechendem Geruch. Der frisch destillierte Aldehyd gibt, wie schon angeführt, alle Aldehyd-Reaktionen. Diese bleiben jedoch aus oder sind nur noch sehr schwach, wenn das Öl einige Tage aufbewahrt worden ist. Es dunkelt rasch nach, selbst wenn es unter einer Kohlensäure- oder Wasserstoff-Atmosphäre oder unter vermindertem Druck aufbewahrt wird. Nur in absolut-ätherischer Lösung ist es längere Zeit haltbar.

0.0851 g Sbst.: 0.2332 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.0807 g Sbst.: 0.2213 g CO₂, 0.0610 g H₂O.

C₆H₈O. Ber. C 74.95, H 8.39. Gef. C 74.74, 74.79, H 8.26, 8.46.

Bromierung: 0.26 g C₆H₈O in Tetrachlorkohlenstoff; erst nach Zusatz von 8.3 ccm einer Lösung von 0.11 g Brom in 1 ccm CCl₄ ist keine Entfärbung mehr zu beobachten, dagegen Entwicklung von Bromwasserstoff. (Ber. für 4 Br 0.86 g, gef. 0.91 g.)

Zur katalytischen Hydrierung wurde das Verfahren von Skita⁹⁾ benutzt, unter Verwendung von kolloidalem Palladium, einem Wasserstoff-Druck von 30–40 cm Hg und einer wäßrigen Suspension des Aldehydes. (0.3 g Sbst.: Ber. für 4 H 140 ccm, gef. 168 ccm.)

Das hydrierte Produkt wird ausgeäthert und die ätherische Lösung gleich mit ammoniakalischer Silber-Lösung — frisch gefälltes Silberoxyd in Ammoniak-Wasser — oxydiert. Nach dem Ausäuern mit Schwefelsäure wird die entstandene Säure ausgeäthert, der Auszug gut getrocknet und der Äther abdestilliert. Die zurückgebliebene Säure wird destilliert. Da eine Sdp.-Bestimmung bei den vorliegenden geringen Mengen zu ungenau für einen Vergleich ist, wird die Säure mit Thionylchlorid in ihr Chlorid und dieses in Äther durch feuchtes Ammoniak-Gas unter Kühlung in das Amid übergeführt. Das zur Tröckne gebrachte Reaktionsprodukt wird mit Chloroform ausgezogen, der Auszug eingedunstet und der Rückstand aus Wasser oder Ligroin umkrystallisiert. Man erhält weiße Blättchen vom Schmp. 98°, die im Gemisch mit *n*-Capronsäure-amid (Schmp. 98°) keine Schmp.-Erniedrigung geben. Beide Substanzen sind also identisch.

Die Oxydation des Sorbinaldehydes wurde mit Silbernitrat in natron-alkalischer Lösung ausgeführt. 3.4 g Silbernitrat werden in 20 ccm Wasser gelöst, dazu gibt man 0.8 g Aldehyd in sehr wenig Alkohol und setzt im Verlaufe von $\frac{3}{4}$ Stdn. unter kräftigem Schütteln eine Lösung von 1.3 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser hinzu. Nachdem das Reaktions-Gemisch über Nacht gestanden hat, schüttelt man die alkalische Lösung zur Entfernung etwaiger Aldehyd-Reste mit etwas Äther aus, säuert mit 20-proz. Schwefelsäure an und zieht mehrere Male mit möglichst wenig Äther aus. Die ätherische Lösung läßt man langsam an der Luft eindunsten. Als Hauptmenge bleiben neben einem farblosen Öl derbe, schwach gelbliche Krystalle zurück. Nachdem man sie durch rasches Waschen auf der Nutsche mit sehr wenig Alkohol vom anhaftenden Öl befreit hat, krystallisiert man sie aus Wasser oder besser 30-proz. Alkohol um. Man erhält farblose, lange Nadeln vom Schmp. 130°, welcher auch nach nochmaligem Umkrystallisieren der Substanz sich nicht auf den für Sorbinsäure gefundenen (134.5°) erhöht. Offenbar liegt hier aber Sorbinsäure vor, da das Präparat im Gemisch mit reiner Sorbinsäure einen wenig höheren Schmp. als 130°, aber noch unterhalb 134.5°

⁹⁾ B. 42, 1630 [1909].

liegend, zeigt. Die Substanz ist vermutlich durch eine solche höheren Kohlenstoff-Gehaltes verunreinigt, wie auch die Analysen-Daten zeigen.

0.0749 g Sbst.: 0.1774 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₈H₈O₂. Ber. C 64.26, H 7.19. Gef. C 64.60, H 7.03.

Da sich wegen der geringen Menge ein vielfaches Umkrystallisieren verbot, wurde die aus dem Oxydationsversuch stammende Sorbinsäure bromiert und als $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetrabrom-*n*-capronsäure¹⁰⁾ identifiziert. 0.2 g der Sorbinsäure werden in 1 ccm Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt und mit 0.6 g Brom, in 1 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Wasser-Kühlung behandelt. Man wartet dabei jedesmal mit weiterer Zugabe der Brom-Lösung, bis etwa 3 oder 4 Tropfen davon größtenteils entfärbt sind. Man läßt ungefähr 20 Stdn. stehen. Dabei scheiden sich wenige große, farblose Krystalle von sargdeckel-ähnlicher Form ab. Aus 30-proz. Alkohol umkrystallisiert, haben sie den richtigen Schmp. 183—184°, auch im Gemisch mit einem aus Sorbinsäure anderer Darstellungsweise gewonnenen Tetrabrom-Produkt.

Sorbinaldehyd-semicarbazon.

0.7 g Sorbinaldehyd werden in einer Lösung von 1.6 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 2 g Natriumacetat in 8 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Es bildet sich sofort eine weiße Fällung. Man läßt einige Zeit auf Eis stehen, filtriert dann ab und wäscht mit wenig wäßrigem Alkohol nach. Ausbeute 1.35 g. Man krystallisiert aus Methanol um, in welchem ca. 2% eines Gemisches von Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat gelöst sind, indem man durch Erhitzen schnell löst, filtriert und sofort abkühlt. Man erhält so weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 203° (unkorr.), welche sich schon nach einiger Zeit zersetzen.

0.0811 g Sbst.: 19.13 ccm N (21°, 765.5 mm). — C₇H₁₁ON₃. Ber. N 27.44. Gef. N 27.08.

Aldehyd C₈H₁₀O.

Die zwischen 75° und 85° aufgefangene Fraktion wird behufs weiterer Reinigung einer abermaligen Destillation unterworfen. Das nun mit dem Sdp.₁ 79° übergehende Öl ist von goldgelber Farbe und angenehm citronenartigem Geruch. Die Aldehyd-Reaktionen treten glatt ein. So wird mit schwefeliger Säure entfärbte Fuchsin-Lösung gerötet und ammoniakalische Silber-Lösung reduziert. Das Reaktionsprodukt mit Phenyl-hydrazin ist ölig. Auch das Semicarbazon, ein gelbliches, erstarrendes Öl, war nicht durch Umkrystallisieren oder Umfällen zu reinigen, da es sich bei diesen Operationen zersetzt. Eine Stickstoff-Bestimmung der nicht umkrystallisierten Substanz gab einen um einige Prozente zu niedrigen Stickstoff-Wert. Beim Aufbewahren verändert sich der Aldehyd bald; seine Farbe vertieft sich stark, und die Aldehyd-Reaktionen versagen schon nach einem Tage vollkommen.

Die für Analysen und Molckulargewichts-Bestimmung verwendete Substanz war 3-mal destilliert worden.

0.1699 g Sbst.: 0.4867 g CO₂, 0.1273 g H₂O. — 0.1367 g Sbst.: 0.3957 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₈H₁₀O. Ber. C 78.64, H 8.25. Gef. C 78.27, 78.95, H 8.38, 8.18.

Molekulargewichts-Bestimmung. Kryoskopisch in Benzol: 0.1636 g Sbst. in 16.86 g Benzol: $\Delta = 0.375^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 122. Gef. Mol.-Gew. 132.

Die Bromierung des Aldehydes C₈H₁₀O wurde in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen. Zuerst wird die Lösung ziemlich rasch entfärbt, aber schon von Anfang an entwickelt sich etwas Bromwasser-

¹⁰⁾ R. Fittig, A. 161, 325 [1872], 168, 276 [1873].

stoff. Die Entfärbung tritt bei 0.35 g Substanz mit hinreichend großer Geschwindigkeit noch so lange ein, bis 8.6 ccm Brom-Lösung (0.11 g Br/ccm) verbraucht sind.

Ber. für 4 Br 0.92 g Br. Gef. 0.95 g Br.

Bei der Hydrierung nach Skita erwies es sich als am günstigsten, die Substanz in Äther zu lösen. Nach beendeter Hydrierung (1.55 g Substanz verbrauchen 615 ccm H₂, ungefähr 4 Atomen H entsprechend) wird die ätherische Lösung abgehoben und die wäßrige Katalysator-Lösung noch einige Male ausgeäthert. Man trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man ein farbloses Öl, das stark nach Pfefferminz riecht. Es ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar. Im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe geht die Hauptmenge zwischen 80° und 100° über. Auch bei wiederholter Destillation gelang es nicht, eine einigermaßen scharf siedende Fraktion aufzufangen. Das Öl gibt mit ammoniakalischer Silber-Lösung erst nach einiger Zeit Silber-Abscheidung; durch schweflige Säure entfärbte Fuchsin-Lösung wird bald gerötet. Mit essigsauerm Semicarbazid bildet sich in langsamer Reaktion eine geringe Menge einer krystallinen Verbindung, deren weitere Verarbeitung infolge der ungenügenden Menge zu keiner analysenreinen Substanz führte. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol liegt der Schmp. (unt. Zers.) bei ca. 203—205°.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die gewährten Mittel bestens.

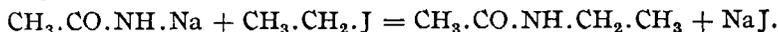
426. J. L. E. Erickson: Über substituierte Amine: Darstellung von substituierten Acetamiden und den entsprechenden primären Aminen.

(Eingegangen am 5. Juni 1926.)

Von Rudolph¹⁾ ist gezeigt worden, daß Acetamid mit Benzylchlorid unter Bildung von Benzyl-acetamid reagiert. Beim Nacharbeiten seiner Untersuchung machte es jedoch zunächst gewisse Schwierigkeiten, die Reaktion auf die einfache Umsetzung in dem gewünschten Sinne zu beschränken: Die Ausbeute an Benzyl-acetamid war sehr klein, dagegen bildete sich eine große Menge Salmiak, wovon Rudolph nichts erwähnt.

Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, die allgemeinere Anwendbarkeit dieser Art von Reaktionen für synthetische Zwecke zu prüfen; das Ziel hierbei war, eine Darstellungs-Methode für solche substituierten Amide zu finden, deren Hydrolyse mit konz. Salzsäure leicht die entsprechenden primären Amine lieferte.

Titherley²⁾ hat die Umsetzung zwischen Natrium-amid und Alkylhaloiden untersucht und dabei beobachtet, daß entweder überhaupt keine Reaktion oder aber vollständige Zersetzung und Verkohlung eintritt. Auch wenn eines der Wasserstoff-Atome im Natrium-amid durch ein Radikal ersetzt war, reagierten solche substituierten Natrium-amide, wie z. B. das Natrium-acetamid, noch schwer; unter günstigen Versuchs-Bedingungen gelang es aber doch, lediglich einen einfachen Austausch unter Bildung von alkyl-substituierten Acetamiden zustande zu bringen:



¹⁾ B. 12, 1297 [1879].

²⁾ Soc. 65, 521 [1894].