

Über die Kondensation von Aminoaceton und Benzaldehyd

von

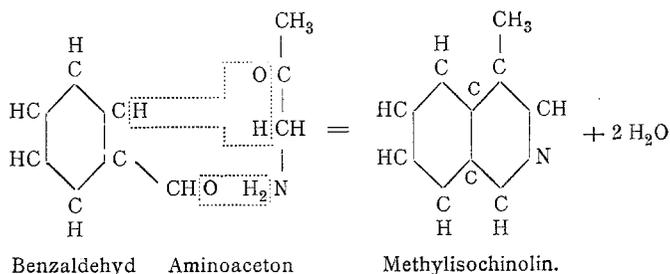
Theodor Alexander.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1904.)

C. Pomeranz (Monatshefte, 15, p. 299) gelangte durch Kondensation von Amidoacetal und Benzaldehyd über Benzylidenamidoacetal zu Isochinolin; auf seine Anregung hin versuchte ich, in ähnlicher Weise durch Kondensation von Aminoaceton und Benzaldehyd zu einem Derivate des Isochinolins, nämlich zu Methylisochinolin zu gelangen.

Ich stellte mir den Verlauf der Reaktion in folgender Weise vor:



Die Einwirkung erfolgte aber in anderer Weise und ich erhielt einen Körper, der sich sowohl durch seine empirische Formel als auch durch seine Konstitution vom Methylisochinolin unterschied. Bevor ich zur Beschreibung des Verlaufes der Kondensation übergehe, möchte ich einiges über die Darstellung des Ausgangsproduktes bemerken.

Darstellung des Ausgangsproduktes.

Ich ging aus vom Acetessigester. 45 g dieses Körpers wurden nach M. Ceresole (Berliner Berichte, 15, 1328) in einer Lösung von 21 g KOH in 800 g H₂O aufgelöst und mit einer Lösung von 25 g NaNO₂ in 100 g H₂O versetzt. Das Gemisch wurde nach 24stündigem Stehen mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung kristallisierte das Isonitrosoaceton aus. Dieser Körper wurde nach Gabriel und Pinkus (Berliner Berichte, 26, 2198) zum Aminoaceton reduziert. In eine Lösung von 45 g SnCl₂ in zirka 65 cm³ Salzsäure (Dichte 1.19) wurden allmählich unter Kühlung 8.7 g Isonitrosoaceton eingetragen. Durch sorgfältiges mehrmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte und erwärmte Lösung erhielt ich das Aminoacetonchlorhydrat zinnfrei in großen, farblosen, tafelförmigen Kristallen im Gegensatz zu Gabriel und Pinkus, die es als eine bräunliche Kristallmasse beschreiben. Um die Identität des erhaltenen Produktes mit dem Aminoacetonchlorhydrat nachzuweisen, führte ich eine Chlorbestimmung aus.

0.35 g Substanz gaben bei der Chlorbestimmung 0.4564 g AgCl.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für CH ₃ COCH ₂ NH ₂ .HCl |
|-------------|----------|---|
| Chlor . . . | 32.24 | 32.35 |

Kondensationsversuch.

15 g Aminoaceton und 18 g Benzaldehyd wurden allmählich unter Umschütteln mit einer Lösung von 6 g NaOH in 100 g Wasser versetzt, wobei geringe Erwärmung eintrat. Das Kondensationsprodukt wurde 24 Stunden stehen gelassen und dann im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 10 mm Druck und 60 bis 65° C. ging als Vorlauf Benzaldehyd,

nach plötzlichem Ansteigen des Thermometers zwischen 150 und 155° eine gelbe Flüssigkeit über. Letztere wurde einer nochmaligen fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen und lieferte bei 10 *mm* Druck und 151° C. eine hellgelbe, ziemlich dickflüssige Flüssigkeit, die ähnlich wie gebrannter Kaffee roch und weder durch längeres Stehen über geschmolzenem Ätzkali noch durch Abkühlen in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnte.

Da der Vorlauf ungefähr die Hälfte des ursprünglich angewendeten Benzaldehyds enthielt, schien es wahrscheinlich, daß zwei Moleküle Aminoaceton mit einem Molekül Benzaldehyd reagiert hatten, was auch später durch die Elementaranalyse bestätigt wurde. Deshalb verwendete ich bei den folgenden Kondensationen nur die Hälfte der oben angegebenen Mengen Benzaldehyds.

Analyse des Kondensationsproduktes.

- I. 0·2273 *g* Substanz, der Verbrennung im Bleichchromatrohr mit vorgelegtem PbO_2 unterworfen, gaben 0·6543 *g* CO_2 und 0·1423 *g* H_2O .
- II. 0·2555 *g* Substanz gaben ebenso 0·7347 *g* CO_2 und 0·1652 *g* H_2O .
- III. 0·1704 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 18° C. und 750 *mm* Druck 21·7 *cm*³ Stickstoff.
- IV. 0·2498 *g* Substanz lieferten ebenso bei 19° C. und 748 *mm* Druck 31·8 *cm*³ N.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | | Berechnet für |
|---------|----------|-------|-------|-------|--|
| | I. | II. | III. | IV. | $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$ |
| C | 78·51 | 78·43 | — | — | 78·70 |
| H | 7·02 | 7·25 | — | — | 7·13 |
| N | — | — | 14·51 | 14·39 | 14·17 |

Um festzustellen, ob der gefundene Körper eine ein- oder zweisäurige Base sei, stellte ich ein Chlorhydrat von ihm dar.

Darstellung des Chlorhydrates.

Erster Versuch. Die Substanz wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft. Es hinterblieb selbst nach längerem Stehen eine dunkelbraune sirupartige Masse, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Das Chlorhydrat mußte also unter Vermeidung jeder Anwesenheit von Wasser dargestellt werden.

Zweiter Versuch. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in absolutem Äther gelöst und in die Lösung längere Zeit trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es fiel ein voluminöser gelblicher Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Waschen mit Äther als ein rein weißer, ungemein hygroskopischer Körper erhalten wurde. Mit diesem gereinigten Produkte unternahm ich eine Chlorbestimmung.

Analyse des Chlorhydrates.

0·1891 g Substanz gaben bei der Chlorbestimmung 0·1176 g AgCl.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für | |
|--------------|----------|-----------------------------|------------------------------|
| | | $C_{13}H_{14}N_2 \cdot HCl$ | $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ |
| Cl | 15·37 | 15·10 | 26·15 |

Die Base addiert ein Molekül Salzsäure und ist demnach einsäurig. Dieses Resultat wurde bestätigt durch das Ergebnis der Analyse des Chloroplatinates.

Darstellung des Chloroplatinates.

Der Körper wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Es fiel ein orangegelber Niederschlag aus, der in Wasser wenig löslich war und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zur Analyse verwendet wurde.

Analyse des Chloroplatinates.

- I. 0·2203 g Substanz gaben bei der Platinbestimmung 0·0532 g Pt.
- II. 0·2020 g Substanz gaben ebenso 0·0491 g Pt.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|--------------|----------|-------|---------------------------------------|
| | I. | II. | $(C_{13}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ |
| Pt | 24·18 | 24·30 | 24·17 |

Die Base zeigt also auch hier ihre einsäurige Natur. Um einen weiteren Einblick in die Eigenschaften und in die Konstitution der Base zu gewinnen, versuchte ich, sie zu reduzieren.

Reduktion des Körpers $C_{13}H_{14}N_2$.

Erster Versuch. Die Base wurde mit Natrium und absolutem Äthylalkohol an dem Rückflußkühler erhitzt. Ich verwendete hier und bei der folgenden Reduktion einen großen Überschuß von Natrium, um die Reduktion möglichst vollständig eintreten zu lassen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Der übergehende Körper erwies sich schon äußerlich (durch Farbe, Geruch und Siedepunkt) als die ursprüngliche unveränderte Base, was durch das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigt wurde.

0·2725 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7875 g CO_2 und 0·1714 g H_2O .

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für |
|-------------|-------------------|-------------------|
| | $C_{13}H_{14}N_2$ | $C_{13}H_{14}N_2$ |
| C | 78·81 | 78·70 |
| H | 7·05 | 7·13 |

Ich versuchte also jetzt die Reduktion in anderer Weise.

Zweiter Versuch. Der Körper $C_{13}H_{14}N_2$ wurde mit Natrium in amylnalkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion und nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Nun wurde die amylnalkoholische Lösung vom Wasser getrennt und mit K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Amylnalkohols wurde der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 11 mm Druck ging um 153° C. ein fast farbloser,

ziemlich leichtflüssiger Körper von schwachem aromatischen Geruch über.

Analyse des Reduktionsproduktes.

- I. 0·2348 g Substanz gaben der Verbrennung im Bleichromatrohr mit vorgelegtem PbO_2 unterworfen 0·6565 g CO_2 und 0·2098 g H_2O .
 II. 0·273 g Substanz gaben ebenso 0·765 g CO_2 und 0·2482 g H_2O .
 III. 0·2155 g Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 21° C. und 750 mm Druck 26·7 cm^3 N.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|-------------|----------|-------|-------|--|
| | I. | II. | III. | $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2$ |
| C | 76·25 | 76·40 | — | 76·36 |
| H | 10·02 | 10·10 | — | 9·89 |
| N | — | — | 13·91 | 13·74 |

Wie das Ergebnis der Elementaranalyse zeigt, erfolgte die Reduktion unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen.

Um festzustellen, ob das Reduktionsprodukt ein- oder zweisäurig sei, stellte ich auch von ihm ein Chlorhydrat dar.

Chlorhydrat des Reduktionsproduktes.

Das Chlorhydrat des Reduktionsproduktes wurde auf dieselbe Weise wie oben dargestellt und als ein weißer, kristallisierter, sehr hygroskopischer Körper erhalten.

Analyse des Chlorhydrates.

0·325 g Substanz lieferten bei der Chlorbestimmung 0·3345 g AgCl .

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für |
|--------------|----------|--|
| | | $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ |
| Cl | 25·44 | 25·58 |

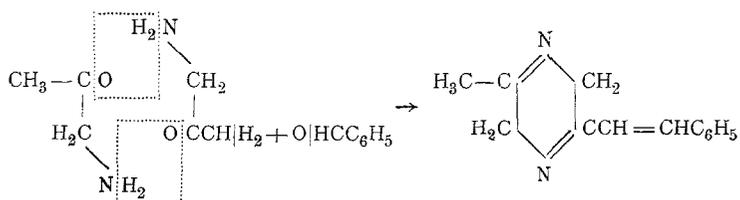
Das Chlorhydrat des Reduktionsproduktes entsteht demnach durch Anlagerung von zwei Molekülen Salzsäure, während die nicht reduzierte Base bloß ein Molekül Salzsäure addiert.

Um zu ermitteln, ob der Benzolkern des Benzaldehyds unverändert geblieben ist oder ob er durch das Aminoaceton substituiert wurde, versuchte ich, die Base zu zersetzen.

Zersetzung von $C_{13}H_{14}N_2$.

Da der Körper in Salzsäure unzersetzt löslich war, erhitzte ich ihn in einem Bombenrohre mit viel Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure beigemischt waren, 6 Stunden lang auf ungefähr 180° . Dabei trat eine teilweise Verharzung ein. Nach dem Öffnen der Bombe destillierte ich den Bombeninhalte mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom über; im Destillate befanden sich ölige Tropfen, die sich schon durch ihren Geruch als Benzaldehyd zu erkennen gaben. Ich stellte ihr Phenylhydrazon dar, welches den Schmelzpunkt 156° besaß und sich dadurch mit dem des Benzaldehyds als identisch erwies.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse geht hervor, daß sich zwei Moleküle Aminoaceton mit einem Molekül Benzaldehyd unter Austritt von drei Molekülen Wasser kondensiert haben. Nun ist aus Aminoaceton durch Kondensation bei Gegenwart eines Oxydationsmittels das Dimethylpyrazin erhalten worden. Es ist also zu vermuten, daß der aus Aminoaceton und Benzaldehyd erhaltene Körper, der sich vom Dimethylpyrazin außer durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch die Gruppe $=CHC_6H_5$ noch durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, ein Kondensationsprodukt eines Dihydrodimethylpyrazins mit Benzaldehyd vorstellt. Man kann sich den Verlauf der Reaktion vielleicht in folgender Weise versinnlichen:



Diese Annahme findet ihre Bestätigung darin, daß das Dimethylpyrazin eine einsäurige Base ist, nach der Reduktion

aber, die unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen erfolgt, zwei Moleküle Salzsäure addiert. Dasselbe ist aber auch der Fall bei dem Körper, den ich aus Aminoaceton und Benzaldehyd erhielt: vor der Reduktion einsäurig, addiert er nach der Reduktion, die unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen erfolgt, zwei Moleküle Salzsäure.

Zum Schlusse drängt es mich, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Hofrat Prof. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz, für ihre unermüdliche Hilfe mit Rat und Tat meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.
