

Ing. WLADIMIR KOTEČKYJ

Versuche über Desmotropie von Diazo-amino-verbindungen und

Ueber das dem Arecolon entsprechende Benzylderivat.

I. VERSUCHE ÜBER DESMOTROPIE VON DIAZO-AMINO-VERBINDUNGEN.

Die Reaktion zwischen Benzol-diazoniumchlorid und p-Toluidin einerseits und p-Toluol-diazoniumchlorid mit Anilin andererseits liefert ein und dasselbe Produkt:

I. $C_6H_5NH-NO + H_2N C_7H_7 \rightarrow C_6H_5NH.N(OH).NH.C_7H_7$
II. $C_7H_7NH-NO + C_6H_5.NH_2 \rightarrow C_7H_7.NH.N(OH).NH.C_6H_5$ } $-H_2O \rightarrow$
 $\rightarrow C_6H_5NH-N=N-C_7H_7$ oder $C_7H_7.NH.N=N-C_6H_5$ oder ein Gemisch der beiden Körper. Die Versuche von Nölting und Binder¹⁾ und Goldschmidt, Holm²⁾ die Struktur des erhaltenen Körpers durch Spaltungen zu erklären sind negativ ausgefallen.

Im Jahre 1918 wurde gelegentlich anderer Versuche p-Nitrodiazoamidobenzol nach der Vorschrift von Nölting-Binder³⁾ hergestellt und durch Reduktion mit Ammoniumsulfid in absolut alkoholischer Lösung in ein p-Amino-diazo-amino-benzol vom Schmelzpunkt 96° übergeführt. Das von Willstätter⁴⁾ durch Verseifung des Acet-amino-diazo-amino-benzols hergestellte p-Amino-diazo-amino-benzol besass jedoch den Schmelzpunkt von 157°.

Blach⁵⁾ hat die niedriger schmelzenden Formen von p-Amino-diazo-amino-benzol und von p-Amino-diazo-amino-toluol durch Acetylierung in die entsprechenden Acetamino-diazo-amino-verbindungen übergeführt. Die acetylierten Verbindungen lieferten bei der Verseifung mit Natriumalkoholat nur die höher schmelzenden Formen von: p-Amino-diazo-amino-benzol (157°) und p-Amino-diazo-amino-toluol. Auf diesem indirekten Wege wurde die Desmotropie der beiden Formen nachgewiesen.

1) B. 20,3004 (1887). 2) B. 21,1019 (1888); 21,2557; 25,1347 (1892) 3) B. 20,3014 (1887). 4) B. 39,3490 (1906). 5) Dissertation T. H. Danzig. (1927).

Aehnliche Versuche sind auch von Disselhof¹⁾ über p-Amino-diazo-monomethylanilin und p-Amino-diazo-p-amino-chlorbenzol durchgeführt worden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Versuche, die niedriger schmelzende Form von p-Amino-diazo-monomethyl-anilin und p-Amino-diazo-p-amino-chlorbenzol in die höher schmelzenden überzuführen, wiederholt. Es sind dabei folgende Resultate festgestellt worden.

Zunächst wurden p-Acetamino-diazo monomethyl-anilin (Smp. 162°) und p-Amino-diazo-monomethylanilin (Smp. 89-90°) hergestellt. Das durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen erhaltene p-Amino-diazo-monomethyl-anilin war so empfindlich, dass es nur bei Anwendung besonders vorsichtiger Arbeitsbedingungen gewonnen werden konnte. Schon Blach hatte festgestellt, dass die niedriger schmelzenden p-Amino-diazo-amino-verbindungen sehr unbeständig gegen Luft, Wärme und geringe Säuremengen sind. Bei p-Amino-diazo-monomethyl-anilin ist das ganz besonders merkbar. Schon ganz geringe Säuremengen in der Luft des Arbeitsraumes verursachen entweder eine Umwandlung in die Azo-Verbindung oder wirken zersetzend, indem im Laufe einiger Stunden der Körper sogar im Exsiccator über Chlorcalcium schwarz und klebrig wird. Um die Zersetzung oder Umwandlung zu vermeiden, muss beim Ausfällen der Kristalle bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet werden, ebenso muss die Umkristallisation möglichst rasch vorgenommen werden. Dementsprechend mussten die weiteren Umwandlungen sofort vorgenommen werden.

Die Acetylierungsversuche der niedrig schmelzenden Form der beiden Stoffe lieferten wenig erfreuliche Produkte. Die gewonnenen Körper bildeten dunkle, schmierige Massen, die sogar unter Eiskühlung und Umrühren nicht kristallinisch wurden.

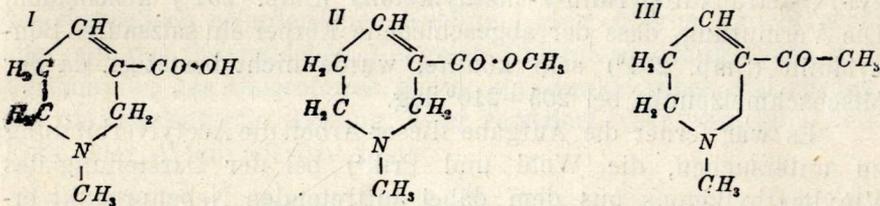
II. UEBER DAS DEM ARECOLON ENTSPRECHENDE BENZYL-DERIVAT.

Auf zwei verschiedenen Wegen ist die Synthese von Alkaloiden der Betelnuss gelungen und in den beiden Fällen hat diese zu demselben Endprodukt Arecaidin (I) geführt. Jahns²⁾ war der erste, der die obige Verbindung aus β -Pyridin-carbonsäure darstellt und dieser Verbindung eine Formel gegeben hat, ohne jedoch die Gründe für die von ihm angegebene Lage der Doppelbindung

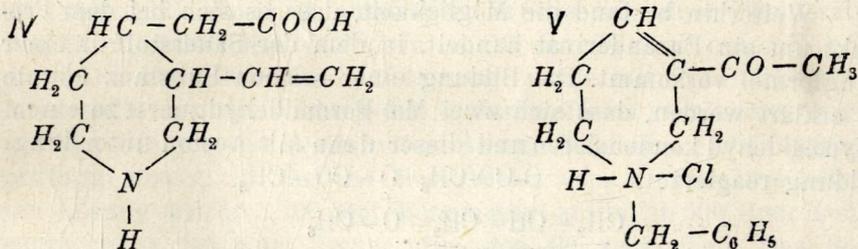
¹⁾ Diplomarbeit T. H. Danzig, 1931. ²⁾ Ar. 229,669 (1891).

anzuführen. Die Vermutungen von H. Meyer¹⁾ über die richtige Lage der Doppelbindungen hat erst eine andere Synthese des Arecaidins von Wohl und Johnson²⁾ bestätigt.

Diese beiden Forscher gingen von N-Methyl- β -amidopropionaldehyd-tetraäthylacetal aus, das mit Salzsäure verseift den salzsauren Arecaidin-aldehyd lieferte. Das Oxim des salzsauren Arecaidin-aldehyds mittels Thionylchlorid behandelt, führte zum Nitril, dessen Verseifung das salzsaure Arecaidin ergab. Wohl und Johnson²⁾ haben ausserdem einen Methylester des Arecaidins, das Arecolin (II), dargestellt. Es bestand damals schon die Absicht einen sauerstoffärmeren Körper dieser Reihe herzustellen, der als Ausgangsprodukt für Synthesen des Merochinens (IV) in Betracht kommen könnte. Wohl und Prill³⁾ ist es gelungen ein dem Arecaidin entsprechendes Keton, das Arecolon (III), zu synthetisieren. Die Versuche der obigen Arbeit, ein dem Arecolon entsprechendes, aber am Stickstoff nicht methyliertes, sowie ein am Stickstoff benzyliertes, Keton zu erhalten, führten zu keinem positiven Resultat.



Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, ein dem Arecolon entsprechendes, aber am Stickstoff einen Benzylrest enthaltendes Keton (V) darzustellen, das ein N-Benzyl- Δ^3 -tetrahydro-pyridin-methylketon ist. Der Körper ist von Interesse mit Rücksicht auf die eventuelle Abspaltung der Benzylgruppe.



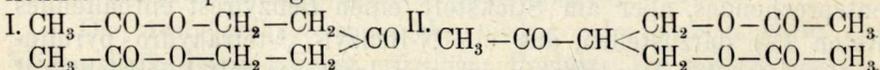
Ein Ueberschuss von Benzylamin wurde mit β -Chlorpropionaldehyd unter Zugabe einer kleinen Menge von $\text{CuJ}^4)$ auf dem Wasser-

¹⁾ M. 25, 22 (1902). ²⁾ B. 40,4712 (1907). ³⁾ A. 440,139 (1924). ⁴⁾ A. Mevis, Bull. Soc. chim. Belg. 40,726 (1931); R. Breckpot Bull. Soc. chim. Belg. 39,462 (1930).

bade erwärmt. Nach Abscheidung der freien Base wurde durch Fraktionieren im Vacuum eine Flüssigkeit erhalten, die identisch ist mit der von Wohl und Wohlberg¹⁾ durch Reduktion der Benzalverbindung erzielten und als N-Benzyl- β -amido-propionaldehyd-diäthylacetal bezeichneten Substanz. Die secundäre Base lässt sich glatt an Vinylmethylketon in ätherischer Lösung anlagern.

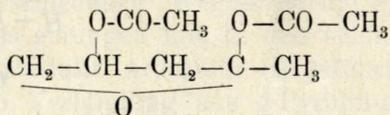
Das Anlagerungsprodukt ist ein hellgelbes Oel, im Gegensatz zur entsprechenden N-Methylverbindung beständiger bei höherer Temperatur und lässt sich durch Destillation im Hochvacuum reinigen. Die Ergebnisse der Verseifung und Ringschlussbildung mit Salzsäure nach Wohl und Johnson²⁾ und Wohl und Prill³⁾ waren nicht befriedigend, da die Kristallisation des erhaltenen Produktes eine lange Zeit erforderte und die Ausbeute schlecht war. Erst die Verseifung und Ringschlussbildung mit 50%iger Schwefelsäure führten zu guten Resultaten. Nach Beseitigung der Schwefelsäure und Eindampfen im Vacuum kristallisiert die Flüssigkeit und es lassen sich leicht die fast weissen Kristalle des salzsauren N-Benzyl- Δ^3 -tetrahydropyridin- β -methylketons (Smp. 251°) abscheiden. Die Vermutung, dass der abgeschiedene Körper ein salzsaures Benzylamin (Smp. 254°) sein könnte, wurde nicht bestätigt, da der Mischschmelzpunkt bei 205–210° lag.

Es war ferner die Aufgabe dieser Arbeit die Acetylverbindung zu untersuchen, die Wohl und Prill⁴⁾ bei der Darstellung des Vinylmethylketons aus dem dabei auftretenden Nebenprodukt erhalten hatten. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung könnte der Körper folgende zwei Strukturformeln haben:



Da eine Ketonverbindung damals nicht erhalten wurde, konnte keine dieser Formeln in Frage kommen.

Weiterhin bestand die Möglichkeit, dass es sich bei dem Produkt um ein Furanderivat handelt, in dem der Sauerstoff in einer Ringformel vorkommt. Die Bildung einer solchen Substanz könnte so erklärt werden, dass sich zwei Mol Formaldehyd zuerst zu einem Glycolaldehyd kondensieren und dieser dann mit Aceton unter Ringbildung reagiert:

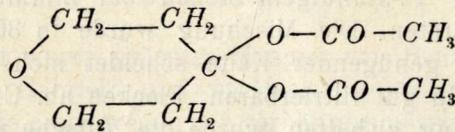


Im Falle der Bestätigung dieser Formel sollte versucht werden durch Abspaltung der beiden Acetylgruppen den Körper in α -Methyl-

¹⁾ B. 34,1922 (1901). ²⁾ B. 40,4714 (1907). ³⁾ A. 440,145 (1924). ⁴⁾ A. 440,143 (1924).

furan überzuführen. Zum Beweis der hypothetischen Formel wurde eine andere Synthese vorgeschlagen. Zu diesem Zwecke wurde Glycolaldehyd mit Aceton unter den bei der Vinyl-methylketon-darstellung angewendeten Bedingungen kondensiert und das Reaktionsprodukt acetyliert. Der Versuch verlief jedoch negativ, da eine kristallisierte Substanz nicht entstand.

In dem Reaktionsprodukt könnte ausserdem noch ein Pyronring vorliegen, in dem die beiden Acetylgruppen an dem Kohlenstoff der Ketogruppe haften. In diesem Falle musste die Abspaltung der Acetylgruppen zu einem Ketoderivat führen. Die Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure führte jedoch nicht zu dem gewünschten Ergebnis.



Die Abspaltung der Acetylgruppen nach Zemplen¹⁾ mit $\frac{1}{600}$ des theoretisch erforderlichen Natriums ging überhaupt nicht, wohl aber mit der theoretischen Menge in Chloroformlösung. Nach dem Verdampfen des Chloroforms bleibt ein dunkelgelbes Oel zurück, das die Fehlingsche Lösung zwar reduziert, aber wiederum kein Keto- oder Aldehydderivat bildet.

Experimenteller Teil.

I. VERSUCHE ÜBER DESMOTROPIE VON DIAZO-AMINO-VERBINDUNGEN.

p-Acetamino-diazo-monomethyl-anilin. Smp. 162°

1/100 Mol p-Acet-phenylendiamin in ca. 40 ccm Wasser gelöst, und mit 0,025 Mol HCl angesäuert wurde bei einer Temperatur von 2° mit 1/100 Mol NaNO₂ in ca. 10 ccm Wasser unter Rühren diazotiert. Das Ende der Diazotierung wurde mit KJ-Stärkepapier festgestellt. Um die Bildung der Azofarbstoffe zu verhindern, wurde die Mineralsäure durch die nötige Menge Natriumacetat (Kongorotprüfung) ersetzt. Zu der auf diese Weise von Mineralsäure befreiten Lösung wurde 1/100 Mol Monomethyl-anilin, in 50%-iger Essigsäure gelöst, bei einer Temperatur von 2° zugegeben. Das Rohprodukt besass den Schmelzpunkt von 150°; Ausbeute 63%.

Zur Feststellung des Schmelzpunktes wurde die Substanz aus Aceton-Wasser umkristallisiert. 0,1 g des Rohproduktes wurde in 3 ccm

¹⁾ B. 60. I. 171 (1927); B. 62. I. 1613 (1929).

Aceton gelöst und mit 4,5 ccm Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Die Lösung wurde mit Eis gekühlt und die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Nach dreimal wiederholter Umkristallisation hatte die Substanz den konstanten Schmelzpunkt von 162°. Weissgelbe Kristalle.

p-Amino-diazo-monomethylanilin. Smp. 89—90°

Das Ausgangsmaterial, p-Nitro-diazo-monomethylanilin, wurde nach der von Disselhof angegebenen Vorschrift dargestellt. 0,5 g des Nitrokörpers wurden in 60 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. In die Lösung wurde bei -15° $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch Ammoniak (über Natronkalk getrocknet) und Schwefelwasserstoff (über P_2O_5 getrocknet) bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war Lösung eingetreten. Die Mischung wurde in 300 ccm Eiswasser gegossen; bei genügender Kälte scheidet sich dabei der Niederschlag rasch in gut filtrierbaren Flocken ab. Um die Zersetzung möglichst gering zu halten, wurde die Nutsche mit etwas Eis beschickt. Der Niederschlag wurde nach sofortigem Trocknen auf der Tonplatte rasch aus Aceton-Wasser unkristallisiert. Nach dem Trocknen auf der Tonplatte im Vacuumexsiccator über Calciumchlorid hatten die erhaltenen weissgelben Kristalle einen Schmelzpunkt von 89—90°.

Werden die oben beschriebenen Verhältnisse nicht streng inne gehalten, so kann eine Umwandlung in die Azoverbindung vom Schmelzpunkt 167—168° eintreten. Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten, als 0,1 g der Diazo-amino-verbindung (89°) in acetonischer Lösung auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt wurde. Nach Zugabe von Wasser bis zur Trübung fielen bei Eiskühlung Kristalle aus, deren Schmelzpunkt bei 167—168° lag. Der Mischschmelzpunkt mit dem oben genannten Produkt ergab keine Depression.

Ausserdem kann eine weiter gehende Zersetzung eintreten, die dunkle, schmierige Produkte liefert.

Die Acetylierung von p-Amino-diazo-monomethylanilin. Smp. 89-90°

0,5 g des reduzierten Amins in 5 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst wurden unter Kühlung mit Kältemischung mit 0,2 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt und 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Versetzen der Lösung mit Petroläther bis zur Trübung wurden schmierige Substanzen erhalten. Dieselben Resultate sind auch erzielt worden beim Ausfällen mit Wasser. Alle Versuche die Substanz umzukristallisieren, misslingen, ebenso blieben Kühlung und Anreiben ohne Einfluss.

Die Acetylierung von p-Amino-diazo-p-amino-chlorbenzol. Smp. 120°.

Die Substanz wurde dargestellt durch Reduktion von p-Nitro-diazo-p-amino-chlorbenzol (Smp. 183°) mit Schwefelammonium in absolut alkoholischer Lösung nach den Angaben von Disselhof.

0,5 g der reduzierten Verbindung in 2,5 ccm Pyridin gelöst wurden mit 0,2 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid unter Kühlung mit Kältemischung versetzt und 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei der Ausfällung mit Petroläther wie mit Wasser wurden stets Schmierer erhalten.

II. UEBER DAS DEM ARECOLON ENTSPRECHENDE BENZYL-DERIVAT.

In der Arbeit waren grössere Mengen von Benzylamin nötig. Die Methoden von Gabriel¹⁾ und von Mason²⁾ sowie von d'Homme³⁾ waren zu teuer, die erste wegen der verhältnissmässig kleinen Ausbeute, die letzten auch unbequem wegen der grossen Mengen des als Lösungsmittel benötigten Alkohols. Die Methode der Abspaltung des Kohlenoxyds aus dem Phenylessigsäure-amid nach Hoffmann modifiziert von Hoogewerff, van Dorp⁴⁾, war am besten zur Herstellung des Benzylamins geeignet.

Man traf aber auf Schwierigkeiten bei der Darstellung des Phenylessigsäure-amids. Die von Thomas Maxwell⁵⁾ angegebene Verseifung von Benzylcyanid mit Schwefelsäureanhydrid (Monohydrat) ist nicht befriedigend. Bei dieser Art der Verseifung tritt nach Beendigung der eigentlichen Reaktion beim Erwärmen leicht eine mit heftiger Wärmeentwicklung verbundene Zersetzung ein. Der Endpunkt der Reaktion ist leicht zu übersehen, was zu grossen Verlusten in der Ausbeute führt. Mehrere Proben führten zu einer Abänderung der Darstellungsmethode, bei der das Erwärmen wegfällt. Aus vielen Versuchen erwies sich die folgende Arbeitsweise am günstigsten.

Darstellung von Phenylessigsäure-amid:

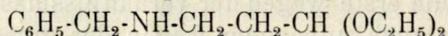
109 ccm (200 g) 95%ige Schwefelsäure werden mit 5 ccm Wasser gemischt. Die abgekühlte Lösung wird allmählich zu 98 ccm (100 g) Benzylcyanid hinzugegeben. Der Zusatz muss so langsam erfolgen, dass die Temperatur hierbei nicht über 50° steigt. Lässt man die Temperatur zu hoch steigen, so tritt eine heftige, exotherme Reaktion ein und der Inhalt des Kolbens ist dann verloren, da sich ein ganz anderes Re-

¹⁾ B. 20,2227 (1897). ²⁾ Soc. 63,1313 (1893) ³⁾ Bl. 27,739 (1902); Cr. 133,636 (1901) ⁴⁾ R. 5,253 (1886). ⁵⁾ B. 12,1764 (1879).

aktionsprodukt bildet. Die Lösung lässt man über Nacht stehen. Die hellgelbe Farbe des Benzylcyanids wird nach Zugabe von Schwefelsäure hellbraun gefärbt, über Nacht aber dunkler und zähe. Das Reaktionsprodukt wird dann in 400 g Eis gegossen, wobei sich ein weisser Brei von Phenyllessigsäure-amid abscheidet. Nach dem Schmelzen des Eises wird der Niederschlag abfiltriert und aus heissem Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 80—90% an reinem Produkt. Aus dem Filtrat lassen sich noch kleine Mengen des Amids durch Konzentration auf dem Wasserbade gewinnen. Beim Umkristallisieren scheidet sich ausserdem eine geringe Menge eines anderen Körpers aus, der einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt und dessen Löslichkeit im Wasser gering ist. Seine Untersuchung kam bei dieser Arbeit nicht in Betracht.

Das so gewonnene Benzylcyanid ist sauber und wird nach den oben angegebenen Methoden zum Benzylamin verarbeitet.

β -Benzylamino-propionaldehyd-diäthylacetal.



$\frac{1}{10}$ Mol (16,8 g) des Chlorpropionaldehyd-diäthylacetals werden mit $\frac{3}{10}$ Mol (32 g) Benzylamin unter Zugabe von $\frac{1}{200}$ Mol CuJ (0,19 g) zusammengemischt. Die Mischung wird am Rückflusskühler 8 Stunden im siedenden Wasser erwärmt. Die hierzu nötige Zeit wurde durch mit kleinen Mengen ausgeführte Vorversuche ermittelt. Die Farbe der zuerst grün gefärbten Flüssigkeit geht über gelb und braun in Kirschrot über. Später bildet sich ein grüner Brei, der aus salzsaurem Benzylamin und den gebildeten salzsauren Basen besteht. Nach dem Abkühlen werden die salzsauren Basen mit überschüssiger 50%-ger Natronlauge frei gemacht, im Scheidetrichter abgetrennt und mit Aetznatron getrocknet.

Die Basen werden im Vacuum bei 12 mm Druck der fraktionierten Destillation unterworfen und liefern folgende Fraktionen:

I.	70—80°	21 g
II.	150—158°	12 g
III.	160—170°	2 g

Im Kolben hinterbleibt noch ein dicker, dunkler Rückstand, der auch bei 1 mm Druck sich nicht mehr ohne Zersetzung destillieren lässt: Der Rückstand ist im Aether fast unlöslich, löst sich dagegen ziemlich leicht im Aceton. Bei der Destillation schäumt die Flüssigkeit stark; man muss also, um ein Uebergehen der Flüssigkeit zu vermeiden, die Destillation in einem grossen Kolben vornehmen. Bei ca. 140° sind bereits schwache Nebel zu bemerken, die scheinbar auf die Zersetzung der Ammoniumsalze zurückzuführen sind.

Die Fraktion I. wird nochmals bei gewöhnlichem Druck überdestilliert. Fast alles geht bei der Temperatur 180—183° über und enthält also den Ueberschuss von Benzylamin, der auf diese Weise zurückgewonnen wird.

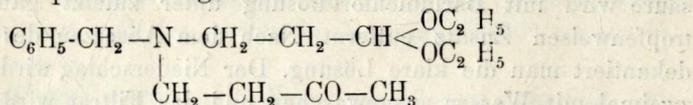
Die Fraktion II. nochmals bei 12 mm Druck destilliert geht in der Hauptmenge bei 156° über und stellt ein farbloses, im Wasser unlösliches Oel von eigenartigem Geruch dar. Seinen Eigenschaften nach ist der Körper identisch mit dem von Wohl und Wohlberg aus β -Benzal-amido-propionaldehyd-diäthyl-acetal durch Reduktion erhaltenen N-Benzyl- β -amido-propionaldehyd-diäthyl-acetal. Die Ausbeute beträgt ca. 45% der Theorie. Dieselben Versuche mit grösserer Menge des Ausgangsstoffes durchgeführt bestätigten genau dieses Resultat. Die verhältnissmässig kleine Ausbeute wird durch die gleichzeitige Bildung der tertiären Base und des Ammonium-salzes erklärt.

Die Fraktion III., welche die tertiären Basen enthalten muss, wurde im weiteren Gang der Arbeit nicht benötigt und wurde daher nicht untersucht.

Anlagerung von β -Benzylamino-propionaldehyd-diäthylacetal an Vinyl-methyl-keton.

Die Darstellung von Vinylmethylketon sowie die Anlagerung des Ketons an die secundäre Base erfolgte nach der Vorschrift von Wohl und Prill¹⁾.

3 g Base werden in 2 ccm absolutem Aether gelöst und in eine Lösung von 0,91 g Vinylmethylketon in 2 ccm absolutem Aether unter Kühlung mit Kältemischung langsam hineingetropt. Nach ca. 3 Stunden war die Reaktion vollendet und es war kein Keton-geruch mehr wahrzunehmen. Nach dem Vertreiben des Aethers bei 50° Wasserbadtemperatur im Vacuum bleibt eine hellgelbe Flüssigkeit zurück, die sich im Hochvacuum unzersetzt destillieren lässt. Die Hauptmenge geht bei 195—203° und bei 0,1 mm fast farblos über. Nach längerem Stehen färbt sich aber das so gewonnene Oel gelblich. Das Oel ist fast unlöslich im Wasser und hat einen eigentümlichen Geruch. Zur Analyse wurde die Flüssigkeit unter denselben Bedingungen nochmals destilliert. Wie sich aus der Analyse ergibt, ist der erwartete Körper von folgender Formel entstanden:



Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,2017 g Subst. gaben 0,5177 g CO₂ und 0,1705 g H₂O; 0,2120 g Subst. gaben 9,2 ccm N (758 mm Hg, 25°)

¹⁾ A. 440,143—144 (1924).

Ber.: C 70,34%; H 9,45%; N 4,56%

Gef.: C 70,02%; H 9,39%; N 4,57%

Verseifung und Ringschluss der Anlagerungs- verbindung.

a) Mit Salzsäure

1 Teil mit Kältemischung gekühlter Anlagerungsverbindung wird in 1 Teil ebenso gekühlter rauchender Salzsäure langsam unter Umschütteln eingetropft. Nach 2-3 stündigem Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur wird sie im Vacuum bei einer Wasserbadtemperatur bis zu 50° zur Syrupkonsistenz eingeengt. Ein Teil des erhaltenen Produktes über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator über Nacht stehen gelassen kristallisiert nicht. Ein anderer Teil auf dem Wasserbade auf 90° erwärmt, rasch abgekühlt und mit absolutem Alkohol angerieben kristallisiert am Rande erst nach 1-2 Wochen. Die Ausbeute an Kristallen war sehr klein und das Produkt war braun gefärbt. Wegen der syrupartigen Beschaffenheit der Mutterlauge liessen sich die Kristalle nur durch Aufstreichen auf Ton gewinnen.

Der durch Destillation nicht gereinigte Anlagerungskörper kristallisiert nach der Verseifung mit Salzsäure sogar nach ein paar Monaten nicht. Das Produkt erstarrte nach 6 Monaten zu einer dicken Masse; wurde diese mit Wasser angerieben, so schied sich ein weisser Niederschlag aus. Die Menge war aber so klein, dass eine weitere Untersuchung nicht ausgeführt wurde.

Das Verseifungsprodukt hatte einen Rohschmelzpunkt von 245°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Amylalkohol hatte die Substanz einen Höchstschmelzpunkt bei 251°.

b) Mit verdünnter Schwefelsäure

1,5 g des Anlagerungsproduktes werden zu 3 ccm 50%-iger Schwefelsäure unter Kühlung mit Kältemischung und unter Umschütteln langsam zugetropft. Beim Zusammenmischen erwärmt sich die Lösung. Die Mischung wird dann 24 Stunden sich selbst überlassen. Die Schwefelsäure wird als Bariumsalz entfernt. 2/3 werden mit Bariumhydroxyd neutralisiert (gesättigte Lösung in der Wärme). Der Rest der Schwefelsäure wird mit Bariumchloridlösung unter zuletzt ganz vorsichtigem, tropfenweisen Zusatz entfernt. Nach dem Absetzen des Niederschlages dekantiert man die klare Lösung. Der Niederschlag wird auf der Nutsche zweimal mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat wird zusammen mit der klaren Lösung im Vacuum bei einer Wasserbadtemperatur bis 50° zu einem Volumen von 3-4 ccm eingedampft. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbad auf 90° wird die Lösung möglichst rasch abgekühlt, wobei sich sofort die weissen Kristalle abscheiden. Falls sich keine Kri-

stalle abscheiden, muss die Lösung weiter im Vacuum bei Wasserbadtemperatur bis 50° eingengt werden. Das Filtrat von den ersten Kristallen wird wiederum auf dieselbe Weise behandelt und es lassen sich so die Kristalle 3-4 mal sofort abscheiden. Die Kristallisation des Restes ist schwieriger, die Lösung wird dunkler und dickflüssiger und die Kristalle immer kleiner und dunkler. Die letzte Mutterlauge erwärmt und abgekühlt kristallisiert erst nach mehreren Stunden. Der dabei entstehende Kristallbrei wird auf Tonplatten gestrichen, da er sich nicht abfiltrieren lässt. Das Erwärmen auf dem Wasserbade darf nur kurze Zeit dauern, da sich sonst die Lösung dunkel färbt und die Kristallisation erschwert wird. Die Kristalle lassen sich aus Amylalkohol umkristallisieren und bilden die weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 251°.

Zur Analyse wurde die Substanz zur Entfernung der letzten anhaftenden Teile von Amylalkohol aus Aethanol umkristallisiert.

0,1574 g Sbst. gaben 0,3870 g CO₂; 0,1023 g H₂O

0,1483 g Sbst. gaben 7,3 ccm N (753 mm Hg, 21,5°)

Ber.: C 66,66%; H 7,14%; N 5,56%

Gef.: C 67,06%; H 7,22%; N 5,5%

Kondensation von Glykolaldehyd mit Aceton.

Zur Darstellung des Glykolaldehyds wurde so verfahren, dass das nach Lieben¹⁾ gewonnene Chlor-acetaldehyd-diäthylacetal nach Wohl und Emmerich²⁾ verseift wurde. Die Ausbeute an Chlor-acetaldehyd-diäthylacetal betrug 75% der Theorie und die Ausbeute an daraus hergestelltem Glykolacetal 30%. Die Verseifung des Acetals wurde in Acetonlösung vorgenommen.

7 g des Glykolacetals in 30 ccm Aceton gelöst werden mit 0,17 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1,8 ccm Wasser versetzt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die Reaktion beendet, wie der Titrationswert mit Fehlingscher Lösung zeigte. Da jedoch eine Methode zur Bestimmung des Glykolaldehyds nicht vorlag, musste er in Substanz dargestellt werden trotz der beim Abdampfen des Acetons eintretenden Verluste. Die Schwefelsäure wurde durch vorsichtige Neutralisation mit Bariumcarbonat beseitigt, das abgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert und das Aceton im Vacuum bis 30° verdampft. Die Ausbeute betrug 2 g.

2 g Glykolaldehyd wurden mit Wasser zu 10 ccm aufgefüllt, mit 30 ccm Aceton zusammengemischt und mit 0,4 ccm n/1 NaOH versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Aceton auf dem Wasserbade entfernt und dann im Vacuum destilliert, solange die Destillation ohne Zerset-

¹⁾ A. 146,192 (1868). ²⁾ Z. physiol. Chem. 384,135 (1903).

zung vor sich ging. Der Rückstand wurde mit derselben Gewichtsmenge Acetylchlorid übergossen. Nach beendeter Reaktion wurde der Ueberschuss im Vacuum abdestilliert. Das erhaltene Produkt bildete eine zähe Masse, die sogar nach dem Anreiben mit der von Wohl und Prill dargestellten Acetylverbindung nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Spaltung der von Wohl und Prill dargestellten Acetylverbindung.

a) Mit Säuren.

Beim Erwärmen der Acetylverbindung mit schwachen oder starken Säuren war zwar ein starker Geruch nach Essigsäure wahrzunehmen, es liess sich jedoch ebenso wie bei dem ursprünglichen Körper kein Keton abscheiden. Die Acetylverbindung gab zwar beim Erwärmen mit salzsaurem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin einen gelatinösen Niederschlag nach dem Erkalten, der sich aus Alkohol umfällen liess; die Analysenresultate waren aber nicht einwandfrei. Es lag wahrscheinlich ein Gemisch von unveränderter Acetylverbindung mit Dinitro-phenylhydrazin und noch einem Stoff vor, die sich nicht voneinander trennen liessen.

b) Mit Natrium nach Zemplen.

Eine Lösung von 2 g Acetylverbindung in 2 ccm Methylalkohol wurde mit einer Lösung von 1/600 des theoretisch erforderlichen Natrium-methylats in 8 ccm Methylalkohol unter Kühlung in einer Kältemischung vermischt. Es konnte keinerlei Reaktion beobachtet werden.

Die Reaktion ging aber mit der theoretischen Menge von Natrium-methylat; 2 g der Acetylverbindung wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Kältemischung mit der theoretischen Menge (1,08 g) Natrium-methylat in 10 ccm Methylalkohol unter Schütteln versetzt. Es scheidet sich ein weisser Körper aus. Nach 10 Minuten wird das Reaktionsgemisch mit 20 ccm Wasser versetzt und geschüttelt bis sich alles gelöst hat. Nach Zersetzung des Zwischenproduktes mit 2 ccm Essigsäure wird die wässrige Schicht abgetrennt. Sie wird nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Reaktionsprodukt befindet sich fast ganz in der Chloroformlösung. Nach dem Abdampfen der vereinigten Chloroformlösungen auf dem Wasserbade blieb eine braune, ölige Flüssigkeit zurück. Das Oel reduziert Fehlingsche Lösung, gibt aber weder ein Aldehyd- noch ein Keton-derivat.