

Stickstoff von γ -Eisen gelöst²⁾). Die aufgenommene Menge ist der Quadratwurzel aus dem Stickstoff-Druck proportional; sie beträgt unter Atmosphärendruck bei 930° 22 mg Stickstoff, bei 1136° aber 19 mg Stickstoff auf 100 g Eisen. Beim Abkühlen unter 900° sinkt der N-Gehalt auf einen sehr kleinen Wert.

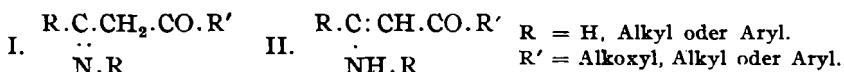
Ausführlicher soll über diese Versuche an anderer Stelle berichtet werden.

Jena, Chem. Institut d: Universität, 26. März 1930.

158. K. v. Auwers und W. Susemihl: Über Ketimid-Enamin-Tautomerie.

(Eingegangen am 19. März 1930.)

Während die Erscheinung der Keto-Enol-Tautomerie auf das gründlichste erforscht worden ist, hat man dem gleichen Problem bei den entsprechenden stickstoffhaltigen Verbindungen bisher verhältnismäßig wenig Beachtung geschenkt. So herrscht auch heute noch keine Einigkeit darüber, ob beispielsweise die Produkte der Einwirkung von Ammoniak oder organischen Basen auf Körper vom Typus des Acetessigesters oder des Acetyl-acetons Ketimide gesättigter Stammsubstanzen (I) oder Enamine¹⁾, d. h. Amino-Derivate ungesättigter Verbindungen (II), darstellen. Noch weniger ist man darüber unterrichtet, ob in Schmelzflüssen und Lösungen Gleichgewichte der isomeren Formen bestehen, und wie deren Lage in den einzelnen Fällen ist.



Allerdings findet man in der Literatur hier und da Versuche, eine Entscheidung über die Struktur solcher Körper zu treffen, doch sind die Autoren nicht selten dabei zu entgegengesetzten Schlüssen gelangt. Ein paar Beispiele mögen genügen. Auf Grund einer sorgfältigen Untersuchung der aus Acetessiger und Ammoniak entstehenden Verbindung stellte Collie²⁾ fest, daß diese mit gleichem Recht als β -Amino-crotonsäure-ester oder als β -Imino-n-buttersäure-ester aufgefaßt werden könne. In der Folgezeit haben die meisten Forscher die erste Formulierung bevorzugt und sie auch auf die Derivate und Homologen jener Verbindung übertragen³⁾. Es wird dies im wesentlichen auf Grund der Argumente geschehen sein, auf

¹⁾ vergl. Sieverts, Ztschr. Metallkunde **21**, 38 [1929]; E. Martin, Beitrag zur Frage der Aufnahmefähigkeit des reinen Eisens und einiger seiner Legierungs-Elemente für Wasserstoff und Stickstoff. Dissertat. Aachen (Düsseldorf, 1929).

²⁾ Diese zweckmäßige Bezeichnung ist kürzlich (B. **60**, 1088 Anm. [1927]) von Wittig vorgeschlagen worden. ³⁾ A. **226**, 320f. [1884].

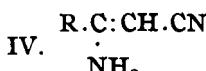
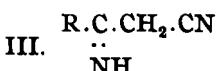
³⁾ vergl. z. B. Reissert, B. **20**, 3106 [1887]; Conrad u. Limpach, B. **21**, 523 [1888]; Benary, B. **42**, 3912 [1909], **46**, 1372 [1913], **50**, 65 [1917] u. a. Arbeiten; Diels, Gärtnner u. Kaack, B. **55**, 3440 [1922]; Hope, Journ. chem. Soc. London **121**, 2216 [1922]; Korschun u. Roll, Bull. Soc. chim. France [4] **88**, 1107 [1923]; Straus u. Voss, B. **59**, 1685, 1690 [1926].

die einerseits Conrad und Epstein⁴⁾, andererseits v. Pechmann⁵⁾ hingewiesen haben. Erstere konnten aus Diäthyl-acetessigester und Ammoniak kein Substitutionsprodukt gewinnen und erinnerten daran, daß umgekehrt auch sekundäre Basen sich mit Acetessigester umzusetzen vermögen⁶⁾. v. Pechmann aber zeigte, daß die Kondensationsprodukte aromatischer Basen mit dem sog. Formyl-essigester noch mit einem zweiten Molekül dieser Substanz reagieren können, was zu Verbindungen vom Schema Ar.N(CH:CH.CO₂R)₂ führen muß. Sehr zu gunsten der Enamin-Formel spricht auch die Tatsache, daß sich nach Diels⁷⁾ Azodicarbonsäure-ester an β-Amino-crotonsäure-ester anlagert, wobei die Doppelbindung durch die Aminogruppe im Sinne von K. H. Meyer⁸⁾ aktiviert wird.

Aber auch Anhänger der Enamin-Schemata ziehen gelegentlich für gewisse Derivate der Stammsubstanzen die Formulierung als Ketimide in Betracht⁹⁾, und schließlich fehlt es auch nicht an Forschern, die diese Auffassung bevorzugen. So ziehen z. B. v. Miller und Plöchl¹⁰⁾ daraus, daß der meist als β-Anilino-crotonsäure-ester bezeichnete Körper wie Schiffsche Basen Blausäure anlagert, den Schluß, daß er selber eine solche Verbindung, d. h. der β-Anil-buttersäure-ester, sei. Ebenso werden in einer neueren Arbeit von Skita und Wulff¹¹⁾ die in Rede stehenden Verbindungen sämtlich als Ketimide betrachtet, allerdings ohne daß die Autoren eine Begründung hierfür geben¹²⁾.

Die Lehr- und Handbücher lassen, sofern sie das Problem überhaupt erwähnen, die Frage nach der Konstitution dieser Substanzen offen¹³⁾; nur P. Jacobson¹⁴⁾ entscheidet sich auf Grund der oben angeführten Tatsachen für die Formulierung als Enamine.

Während somit die Ansichten über die Struktur der β-Amino- oder -Imido-säureester geteilt sind, werden die entsprechenden Nitrile nach dem Vorgang von E. v. Meyer, der mit seinen Schülern diese Körpergruppe am eingehendsten untersucht hat, fast allgemein als Ketimide (III) aufgefaßt; die Formulierung IV tritt hinter der anderen ganz zurück.



Außer auf die Arbeiten der Meyerschen Schule¹⁵⁾ sei nur auf eine Untersuchung von Bruylants¹⁶⁾ aus neuerer Zeit hingewiesen. Auch in den oben genannten Lehrbüchern wird nur die Ketimid-Formel berücksichtigt¹⁷⁾. Vereinzelt wird jedoch in der Literatur auch die zweite Formulierung vertreten¹⁸⁾.

⁴⁾ B. 20, 3056 [1887].

⁵⁾ B. 25, 1042f. [1892].

⁶⁾ Kuckert, B. 18, 619 [1885].

⁷⁾ B. 55, 1524 [1922]; A. 429, 12 [1922].

⁸⁾ B. 54, 2265 [1921].

⁹⁾ vergl. z. B. Behrend, Meyer u. Buchholz, A. 814, 200 [1901]; Benary, Reiter u. Soenderop, B. 50, 68 [1917].

¹⁰⁾ B. 25, 2068 Ann. [1892].

¹¹⁾ A. 453, 190 [1927].

¹²⁾ vergl. auch Breckpot, C. 1924, I 1364.

¹³⁾ vergl. z. B. Richter-Anschütz, 12. Aufl., I 525 [1928].

¹⁴⁾ Meyer-Jacobson, 2. Aufl., I, II 775 [1910].

¹⁵⁾ Literatur s. Meyer-Jacobson, a. a. O., S. 1143, Ann. 2 [1912].

¹⁶⁾ C. 1923, I 85.

¹⁷⁾ a. a. O., S. 358, bzw. I, I 486.

¹⁸⁾ vergl. z. B. Benary u. Lorth, B. 57, 1325 [1924].

Was die Umsetzungsprodukte von Basen mit 1,3-Diketonen und Oxymethylen-ketonen betrifft, so gehen über deren Konstitution die Ansichten wieder stark auseinander. Die Derivate der Diketone werden meist als Ketimide aufgefaßt¹⁹⁾, teils wegen ihres leichten Zerfalls, teils weil beispielsweise das Benzoyl-aceton mit der sekundären Base Methyl-anilin nicht reagiert. Aber auch die Enamin-Formulierung wird nicht selten angewandt²⁰⁾, ohne daß diese Wahl durch Gründe gestützt wird. Man hat den Eindruck, daß beide Auffassungen als gleichberechtigt angesehen werden, und der einzelne Autor entweder sich rein gefühlsmäßig für die eine oder die andere entscheidet, oder diejenige benutzt, die jeweils die einfachste Formulierung des untersuchten chemischen Vorgangs gestattet. Mitunter wird auch erklärt, daß eine Entscheidung zwischen Ketimid- oder Enamin-Formel nicht möglich sei²¹⁾.

Daß in den Fällen, in denen sich sekundäre Basen mit 1,3-Diketonen umzusetzen vermögen, wie z. B. Diäthylamin mit Acetyl-aceton²²⁾, Enamin-Derivate entstehen müssen, ist klar, und so werden denn in der neuesten Auflage des Richter-Anschütz'schen Lehrbuches (S. 435) alle Produkte aus Basen und jenem Diketon als olefinische β -Amino-ketone betrachtet.

Für die Umsetzungsprodukte von Oxymethylen-ketonen und Basen hat bereits ihr Entdecker, Claisen, überzeugend nachgewiesen, daß sie Enamine sind²³⁾, und diejenigen Lehrbücher, in denen die Oxymethylen-verbindungen und ihre Umwandlungen behandelt werden, sind seiner Ansicht gefolgt²⁴⁾. Aber trotzdem ist auch in diesem Fall die in der Literatur zutage tretende Anschauung nicht einheitlich, denn man findet die fraglichen Verbindungen bald als Enamine²⁵⁾, bald als Ketimide²⁶⁾ formuliert.

Zur einwandfreien Bestimmung der Struktur aller dieser Verbindungen muß die Spektrochemie befähigt sein, denn Ketimide vom Typus I müssen optisch normal sein, während Enamine von der Form II mit dem System :: N—C = C—C = O starke Exaltationen erwarten lassen. Schon vor langen Jahren haben Perkin sen.²⁷⁾ und Brühl²⁸⁾ aus dem optischen Verhalten — der erste Autor auch aus der magnetischen Rotation — des β -Amino-crotonsäure-esters geschlossen, daß der Körper eine diesem Namen entsprechende Konstitution besitze. Aber beide Forscher konnten keine befriedigende Erklärung für die zunächst befremdende Tatsache geben, daß das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen der Verbindung weit höher

¹⁹⁾ vergl. z. B. E. Fischer u. Bülow, B. 18, 2135 [1885]; C. Beyer, B. 24, 1662 [1891]; Suida, Journ. prakt. Chem. [2] 88, 242 [1911]; Turner, Journ. chem. Soc. London 111, 1 [1917]; O. Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] 100, 92 [1920]; J. v. Braun, Gmelin u. Petzold, B. 57, 386 [1924].

²⁰⁾ vergl. z. B. Knoevenagel, B. 36, 2187 [1903]; Mumm u. Böhme, B. 54, 726 [1921].

²¹⁾ vergl. z. B. Roberts u. Turner, Journ. chem. Soc. London 1927, 1837; Wittig u. Blumenthal, B. 60, 1088 [1927].

²²⁾ Combes, Bull. Soc. chim. France [3] 7, 781 [1892]. ²³⁾ A. 281, 355ff. [1894].

²⁴⁾ vergl. Meyer-Jacobson, 1. Aufl., II, 1841, 1003 [1902]; Richter-Anschütz, 12. Aufl., I, 656, 667 [1928].

²⁵⁾ vergl. z. B. Rupe u. Müller, Helv. chim. Acta 4, 851 [1921]; Benary, Meyer u. Charisius, B. 59, 108 [1926].

²⁶⁾ vergl. z. B. Borsche, A. 377, 78 [1910]; Diels u. Ilberg, B. 49, 162 [1916]; Thielepape, B. 55, 127 [1922]. ²⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 61, 828, 859 [1892].

²⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 174 [1894].

war, als es nach jener Formel sein sollte; nur vermutungsweise äußerten sie die Ansicht, daß dies durch die Nachbarschaft zwischen Aminogruppe und doppelt gebundenem Kohlenstoffpaar bedingt sei. Es kam hinzu, daß die Refraktionsäquivalente für $C-N=C$ damals noch unbekannt waren, so daß man nicht sicher beurteilen konnte, welche spektrochemischen Konstanten der Substanz als Ketimid zukommen würden.

Später hat Brühl²⁰⁾ mit größerer Bestimmtheit das spektrochemische Verhalten des β -Amino-crotonsäure-esters auf seine Enamin-Struktur zurückgeführt, jedoch trat O. Schmidt²⁰⁾ dieser Auffassung entgegen und ver-

suchte die optische Anomalie des Körpers durch die Annahme zu erklären, daß dieser z. T. in der nebenstehenden tautomeren Form vorliege. Dagegen schloß sich Eisenlohr³¹⁾ der Ansicht von Perkin und Brühl über

die Konstitution der Verbindung an und glaubte überdies festgestellt zu haben, daß der homologe α -Äthyl- β -amino-crotonsäure-ester weit niedrigere Exaltationen des Brechungsvermögens besitze als die Stammsubstanz. Eisenlohr erblickte hierin die Wirkung des in die Konjugation als störender Substituent eingetretenen Äthyls; die Möglichkeit, daß Alkyle die Neigung zur Bildung der Enamin-Form vermindern, ähnlich wie sie die Enolisierungstendenz herabsetzen, wurde nicht erörtert. Die Frage scheidet jedoch zunächst aus, da die vermeintliche Herabsetzung der Exaltationen in Wirklichkeit kaum besteht, Eisenlohr vielmehr sich infolge unrichtiger Be-rechnung seiner Beobachtungs-Ergebnisse geirrt hat (s. unten).

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß Brühl³²⁾ auch die beiden Modifikationen der aus Acetessigester und Benzylamin entstehenden Verbindung optisch untersucht hat, ohne jedoch aus seinen Beobachtungen einen bestimmten Schluß auf die Konstitution dieser Substanzen zu ziehen.

Es ist nicht zu verwundern, daß diese vereinzelten spektrochemischen Messungen und Betrachtungen wenig Beachtung gefunden haben, zumal in früherer Zeit angesichts der verwirrenden Mannigfaltigkeit der optischen Äquivalente des Stickstoffs die Spektrochemie bei stickstoff-haltigen Körpern als ein mehr oder weniger unsicheres Hilfsmittel zur Struktur-Bestimmung angesehen werden mußte. Die Fortschritte, die inzwischen auf diesem Gebiet gemacht worden sind, erlauben jedoch eine weit zuverlässigere Beweisführung, sofern nur ein ausreichendes und zweckmäßig gewähltes Beobachtungsmaterial zur Verfügung steht. Im folgenden berichten wir über eine Untersuchung, die zu diesem Zweck ausgeführt wurde.

In den folgenden Tabellen sind die spezifischen Exaltationen der untersuchten, nach Körpergruppen geordneten Verbindungen zusammengestellt. Die Formulierung ist dabei so gewählt worden, wie sie sich als richtig herausgestellt hat. Zahlen, die sich auf höhere Temperaturen beziehen, sind durch kursiven Druck gekennzeichnet.

²⁰⁾ B. 36, 3639 [1903].

³⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. 58, 539 [1907].

³¹⁾ B. 44, 3198 [1911].

³²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 22, 388ff. [1897].

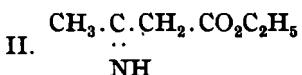
I. Enamin-säure-ester.

Nr.	Substanz	t^0	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$	$E\Sigma_D'$
1	(C ₂ H ₅) ₂ N.CH:CH.CO ₂ C ₂ H ₅ ..	19.3	+1.88	+2.04	+112%	+133%	+2.05 ³³⁾
2	C ₅ H ₁₀ N.CH:CH.CO ₂ C ₂ H ₅ ..	19.5	+1.93	+2.09	+111%	+129%	+2.1
3	NH ₂ .C(CH ₃):CH.CO ₂ C ₂ H ₅ ..	Z.-T.	+1.92	+2.05	+103%	+120%	+2.05 ³⁴⁾
4	CH ₃ .NH.C(CH ₃):CH.CO ₂ C ₂ H ₅	14.9	+1.77	+1.92	+113%	—	+1.9
5	NH ₂ .C(CH ₃):C(C ₂ H ₅).CO ₂ C ₂ H ₅	99.6	+1.83	+1.98	+99%	—	+1.7 ³⁵⁾
6	(C ₂ H ₅) ₂ N.C(CH ₃):CH.CO ₂ C ₂ H ₅	16.5	+1.65	+1.81	+112%	+129%	+1.8
7	C ₆ H ₅ .NH.C(CH ₃):CH.CO ₂ CH ₃	65.0	+2.52	+2.87	+137%	+165%	+2.7 ³³⁾
8	C ₆ H ₅ .NH.C(CH ₃):CH.CO ₂ C ₂ H ₅	19.2	+1.99	+2.19	+122%	—	+2.2 ³³⁾

Wie man sieht, sind sämtliche in der Tabelle verzeichneten Körper durch starke Exaltationen ausgezeichnet, die im allgemeinen eng um ein gemeinsames Mittel liegen. Nur bei den β -Anilino-crotonsäure-estern (Nr. 7 und 8) liegen die Überschüsse über dem Mittel, weil in dieser Verbindung zu den sonstigen exaltierenden Einflüssen noch die Bindung des Stickstoffatoms an den Benzolkern hinzukommt.

Darüber, daß die gefundenen $E\Sigma$ -Werte die angenommenen Formeln beweisen, kann kein Zweifel sein. Man erkennt dies sofort, wenn man die Mol-Refraktionen und -Dispersionsen dieser Verbindungen mit den theoretischen Zahlen vergleicht, die sich für die anderen möglichen Formeln berechnen. Es genügt, als Beispiel den β -Amino-crotonsäure-ester (Nr. 3) herauszugreifen.

Neben der in der Tabelle benutzten Formel (I) kommt in erster Linie das Schema II in Frage; allenfalls könnte man auch die Ringformel III in Betracht ziehen:



Es berechnen sich

	M_a	M_γ	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
für Formel II	33.34	33.51	0.56	0.88 ³⁶⁾
„ „ III	32.80	32.96	0.56	0.87
und daraus weiter	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
für Formel II	+2.66	+2.80	+143%	+158%
„ „ III	+3.07	+3.23	+143%	+161%.

³³⁾ Mittel aus 2 Beobachtungsreihen.

³⁴⁾ Mittel aus 5 gut übereinstimmenden Beobachtungen von Perkin sen., Brühl, Eisenlohr u. Susemihl.

³⁵⁾ Aus Eisenlohrs Beobachtungen (B. 44, 3207 [1911]) bei 65.2° berechnen sich nicht +0.69, +0.81 und +91%, wie der Autor angibt (S. 3198), sondern +1.62, +1.74 und 93%.

³⁶⁾ Für H-N=C wurden die Werte 3.02, 3.05, 0.09 und 0.13 benutzt, über deren Ableitung an anderer Stelle berichtet werden wird.

Da Formel II konjugationslos ist, liegt nicht der geringste Grund für eine Steigerung des Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögens vor, und ebenso wenig kann der Dreiring in Formel III so gewaltige Exaltationen hervorrufen, da er überhaupt optisch wirkungslos zu sein scheint^{37).}

Beide Formeln scheiden also für die Verbindung völlig aus, so daß nur die Auffassung als β -Amino-crotonsäure-ester übrig bleibt. Zu dieser passen die in der Tabelle aufgeführten $E\Sigma$ -Werte vortrefflich. Wie der Zutritt der ungesättigten Gruppen OH und O.R (R = Alkyl) an das Ende eines konjuguierten Systems dessen exaltierende Kraft erheblich steigt³⁸⁾, müssen dies auch die Radikale NH_2 , $NH.R$ und $N(R)(R')$ tun, und zwar in noch stärkerem Maße, da sie mehr Residualaffinität besitzen. Man erkennt dies deutlich bei einem Vergleich zwischen Phenolen und Phenoläthern mit Anilin und N -Alkyl-anilinen, denn die Exaltationen der basischen Verbindungen sind weit höher³⁹⁾. Dem entspricht das Anwachsen der Exaltationen, wie es bei den folgenden 3 Verbindungen zutage tritt:

	t^0	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
$CH(CH_3):CH.CO_2C_2H_5 \dots \dots \dots$	14.7	+0.54	+0.57	+20%	+21%
$:::O.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5 \dots \dots \dots$	37.6	+1.03	+1.09	+45%	+45%
C_2H_5 $:::NH_2.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5 \dots \dots \dots$	Z-Tmp.	+1.77	+1.92	+103%	+120%

Nach den Erfahrungen auf dem Gebiet der Keto-Enol-Tautomerie sollte man erwarten, daß auch die analogen Stickstoff-Derivate in geschmolzenem und gelöstem Zustand Gleichgewichts-Gemische von Ketimiden und Enaminen sind. Die optischen Beobachtungen deuten jedoch keineswegs dahin, denn Verbindungen wie der β -Diäthylamino- und β -Piperidino-acrylsäure-ester (Nr. 1 und 2) oder der β -Diäthylamino-crotonsäure-ester (Nr. 6), die reine Enamine sein müssen, haben keine höheren Exaltationen als beispielsweise die Substanzen Nr. 3—5, die theoretisch Gemische bilden könnten. Zum mindesten darf auf Grund der optischen Daten behauptet werden, daß alle derartigen Körper, wenn nicht völlig einheitliche, so doch annähernd reine Enamine sind.

Abweichend von einer der spektrochemischen Grundregeln üben in diesen Enamin-Estern störende Substituenten kaum eine deprimierende Wirkung aus, denn Amino-crotonsäure-ester und seine Derivate weisen ganz ähnliche $E\Sigma$ -Werte auf wie entsprechende Abkömmlinge des Acrylsäure-esters, und auch die Exaltationen des α -Äthyl- β -amino-crotonsäure-esters (Nr. 5) bleiben nicht nennenswert hinter denen der Stammsubstanz (Nr. 3) zurück. Derartige Ausnahmen sind zuerst bei gewissen Oxymethylen-ketonen und deren Derivaten festgestellt worden⁴⁰⁾. Später begegnete man ihnen bei Verbindungen von der Art der Mesaconsäure-ester⁴¹⁾, und nunmehr bei diesen Enaminen. Die Moleküle der Angehörigen aller drei Körpergruppen enthalten eine — offene oder versteckte — gehäufte Konjugation, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sich an eine zentrale

³⁷⁾ vergl. A. 487, 65 [1924].

³⁸⁾ B. 44, 3514 [1911].

³⁹⁾ vergl. A. 422, 188 [1921].

⁴⁰⁾ A. 415, 178 [1918]. ⁴¹⁾ B. 62, 1679 f. [1929].

Äthylen-Bindung nach beiden Seiten hin Doppelbindungen anderer Art oder Restvalenzen anderer Atome anschließen:



Diese Art gehäufter Konjugationen besitzt somit allem Anschein nach einen besonderen optischen Charakter und ist der Störungsregel nicht in dem Maße unterworfen wie andere konjugierte Systeme.

Wenn Hydrazine in der gleichen Weise wie einfache aliphatische und aromatische Amine mit Acetessigester reagieren, so sollte das Einwirkungsprodukt von Phenyl-hydrazin auf den Ester kein Hydrazon, sondern ein Hydrazino-Derivat sein. In der Tat hat bekanntlich Nef⁴²⁾ gewichtige chemische Beweisgründe für diese Auffassung der Verbindung beigebracht. Um die Frage auf optischem Wege zu prüfen, haben wir die Umsetzungsprodukte von Phenyl-hydrazin mit Acetessigester und dessen Mono- und Dimethyl-Derivat untersucht.

II. Phenyl-hydrazin-Derivate.

Nr.	Substanz	t^0	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_B - \Sigma_a)$	$E\Sigma_D^{20}$
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.C(CH}_3\text{)}:\text{CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \dots$	64.75	+1.54	+1.65	+69%	+1.5 ⁴³⁾
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.C(CH}_3\text{)}:\text{C(CH}_3\text{)}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$	16.5	+1.32	+1.42	+67%	+1.4
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N:C(CH}_3\text{).C(CH}_3\text{)}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$	18.4	+0.73	+0.81	+102%	+0.8

Die Zahlen der Tabelle lassen ohne weiteres erkennen, daß das Derivat des Dimethyl-acetessigesters sich optisch ganz anders verhält wie die ersten beiden Verbindungen, in seiner Struktur also von ihnen abweichen muß. Seine Konstitution ist aber durch den Bau des Ausgangsmaterials eindeutig bestimmt: es kann nur ein Hydrazon sein. Daraus folgt, daß die anderen Körper Hydrazino-verbindungen ungesättigter Ester sind, also auch in dieser Körpergruppe die Neigung zur Enamin-Bildung überwiegt.

Allerdings ist das Ergebnis in diesem Fall nicht so klar wie bei der erstbesprochenen Körpergruppe. Für einheitliche Hydrazine sollte man noch höhere Exaltationen, namentlich der Dispersion, erwarten; die Schmelzen jener Substanzen enthalten daher möglicherweise gewisse Beträge an Hydrazon. Aber auch die Exaltationen der dritten Substanz passen schlecht zu den Beobachtungen an anderen Phenyl-hydrazenen. Vielleicht ist die Beschaffenheit der Präparate ganz oder zum Teil an diesen Unstimmigkeiten schuld, denn die aus den methylierten Acetessigestern entstehenden Produkte wurden nur als Öle erhalten, die schwer zu reinigen waren, und auch das Derivat des Acetessigesters ist eine leicht veränderliche Substanz. Die Versuche sollen daher wenn möglich mit ähnlichen Substanzen von besserer Beschaffenheit wiederholt werden.

Die aus Nitrilen durch metallisches Natrium entstehenden Dimeren sind Nitrile von Imino-fettsäuren oder von Amino-acrylsäuren. Nach dem Ergebnis der optischen Untersuchung der zugehörigen Säure-ester war es von vornherein wahrscheinlich, daß auch diese Nitrile Enamine sind. Die Untersuchung der stabilen Form des Diacetonitrils hat diese

⁴²⁾ A. 266, 70 [1891].

⁴³⁾ Mittelwerte.

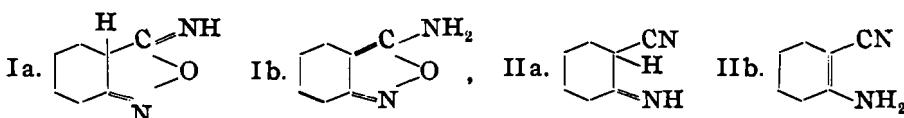
Voraussicht bestätigt, wie die Nebeneinanderstellung der für beide Strukturformeln berechneten $E\Sigma$ -Werte zeigt.

III. Diacetonitril.

	t^0	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$
Ber. für $\text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CN}$	13.7	+1.49	+1.63	+ 82%
„ „ $\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$	13.7	+2.68	+2.86	+134%

Daß ein Imino-nitril derartig hohe Exaltationen haben könnte, ist ausgeschlossen. Jedoch bleibt es vorläufig fraglich, ob das Diacetonitril ausschließlich in der Enamin-Form besteht, also reines β -Amino-croton-säure-nitril ist. Seine $E\Sigma$ -Werte liegen etwas tiefer als die der entsprechenden Ester, während aliphatische Δ^1 -Nitrile höhere Exaltationen aufweisen als Δ^1 -Ester⁴⁴⁾. Nun ist es zwar nicht nötig, daß bei den Amino-Derivaten dieser beiden Körpergruppen dasselbe Verhältnis der Exaltationen besteht, aber die gefundenen Zahlen lassen jedenfalls die Möglichkeit offen, daß dem Enamin ein gewisser Betrag an Ketimid-Form beigemengt ist. Genaueres wird man erst aussagen können, wenn gewisse Derivate dimerer Nitrile, namentlich N, N -Dialkyl-Substitutionsprodukte, untersucht worden sind. Vorläufig muß man sich mit der Feststellung begnügen, daß bei diesen Nitrilen die Enamin-Form zum mindesten stark begünstigt ist.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Beobachtungen in anderen Körperklassen. So konnten beispielsweise seinerzeit⁴⁵⁾ sowohl chemische wie spektrochemische Gründe dafür beigebracht werden, daß von den zur



Wahl stehenden Formeln Ia und Ib bzw. IIa und IIb die unter Ib und IIb verzeichneten den Vorzug verdienen, die Körper also gleichfalls Enamine sind.

IV. Enamin-Ketone.

Σ	Substanz	t^0	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$	$E\Sigma_D^{20}$
1	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$	17.8	+2.26	+2.46	+145%	—	+2.45
2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$	19.1	+2.22	+2.43	+151%	+184%	+2.45
3	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$	18.2	+3.41	+3.80	+248%	—	+3.8
4	$\text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$...	65.0	+3.33	+3.59	+185%	—	+3.4
5	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	15.7	+2.34	+2.57	+164%	+155%	+2.55 ⁴⁶⁾
6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	16.9	+2.66	+2.93	+185%	+199%	+2.95
7	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	100.0	+3.50	+3.82	+198%	—	+3.5
	dgl., in Methyl-naphthalin.	19.9	+3.04	+3.37	+196%	—	+3.35
8	$\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	100.3	+3.63	+4.03	+242%	—	+3.7
9	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ in Methyl-naphthalin	20.0	+3.78	+4.25	+321%	—	+4.25

⁴⁴⁾ A. 432, 91, 93 [1923].

⁴⁵⁾ A. 441, 70 ff. [1925].

⁴⁶⁾ Mittelwerte.

Über die Ergebnisse der Untersuchung von Kondensationsprodukten aus Oxymethylen-ketonen und 1.3-Diketonen mit Basen verschiedener Art gibt Tabelle IV Auskunft.

Es wurde schon oben gesagt, daß Claisen die Reaktionsprodukte der Oxymethylen-ketone mit Basen als Enamine aufgefaßt habe, und zwar als Amide der „Säuren“ von der Form R.CO.[CH:CH].OH⁴⁷⁾. Die spektrochemische Untersuchung erbringt einen unzweideutigen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht. Um ganz sicher zu gehen, daß die gefundenen Exaltationen wirklich von der gehäuften Konjugation O=C—C=C—N::: her-



röhren und nicht etwa von dem tautomeren System

untersuchte man einige Derivate des Pinakolins (Nr. 1—3), bei denen diese Isomerisierung ausgeschlossen ist. Die EΣ Werte dieser Verbindungen sind noch höher als die entsprechender Abkömmlinge der Acryl- oder Croton-säure-ester, da Alkyle als störende Substituenten die Exaltationen weniger herabdrücken als Alkoxyde, Ketone daher regelmäßiger größere Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen als analog gebaute Ester.

Die Tatsache, daß das [Monoäthyl- und das [Diäthyl-amino-methylen]-pinakolin praktisch gleiche Exaltationen besitzen, spricht dafür, daß auch die erste Verbindung ein einheitliches Enamin ist oder höchstens geringe Mengen der Ketimid-Form enthält. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Derivaten des Äthyliden-acetons (Nr. 4—6). Die Exaltationen des Stammkörpers, des sog. Acetyl-aceton-amins (Nr. 4), gehen noch über die seiner Diäthylverbindung (Nr. 6) hinaus; der Körper erscheint danach als reines Enamin. Dagegen lieferten mehrere Bestimmungsreihen für das Monoäthyl-Derivat wesentlich niedrigere EΣ-Werte, so daß diese Substanz — aus unbekannten Gründen — ein wenig zur Ketimid-Bildung neigen könnte. Jedoch könnte es sich nur um geringe Beimengungen handeln, denn wenn man die für die Mol-Refraktion und -Dispersion gefundenen Werte mit denen vergleicht, die sich für die Ketimid-Formel berechnen, so ergeben sich die Exaltationen +2.32, +2.55, +186% und +170%, während das Ketimid überhaupt keine Überschüsse aufweisen dürfte. Eine sichere Antwort auf die Frage, ob eine Substanz vollkommen einheitlich ist, kann, um dies ausdrücklich zu betonen, die Spektrochemie in diesem Fall ebenso wenig wie in anderen geben, da bekanntlich die bei spektrochemischen Rechnungen verwendeten „Konstanten“ nur Mittel- und Näherungswerte sind. Wie weit im einzelnen Fall etwa andere Methoden mehr leisten, braucht hier nicht erörtert zu werden.

Daß die Verbindung des Stickstoffatoms mit einem Phenyl die Exaltationen noch steigert, war zu erwarten, denn dies entspricht der bereits bei den Enamin-Estern beobachteten und besprochenen Erscheinung. Zu außerordentlicher Höhe wachsen die Überschüsse sowohl des Brechungs- wie des Zerstreuungs-Vermögens bei der letzten Substanz der Tabelle an, da im Molekül dieses Kondensationsproduktes von Benzoyl-aceton und Anilin 3 exaltierende Faktoren wirksam sind: die durch die Iminogruppe aktivierte Konjugation, die Krypto-konjugation der Restvalenzen des Stickstoffs mit

⁴⁷⁾ vergl. dazu B. 59, 152 [1926].

einer Doppelbindung des Benzolkerns und die Konjugation der Carbonyl-Doppelbindung mit einer Doppelbindung des anderen Benzolkerns.

Daß an der Höhe der Exaltationen nicht etwa das Lösungsmittel schuld ist, beweisen die Versuche mit dem [α -Anilino-äthyliden]-aceton (Nr. 7) — aus Acetyl-aceton und Anilin —, denn für diese Substanz ergaben sich im Schmelzfluß und in Methyl-naphthalin innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende $E\Sigma$ -Werte.

Nach den bisherigen Ergebnissen der spektrochemischen Forschung steht es mit der Ketimid-Enamin-Tautomerie bemerkenswert anders als mit der Keto-Enol-Tautomerie. Während es bei dieser Regel ist, daß in flüssigem Zustand des Körpers seine beiden Formen in einem von seiner Natur und den äußeren Bedingungen abhängigen Gleichgewichtsverhältnis nebeneinander bestehen, herrscht bei jener einseitig die Enamin-Form vor. Der in höherem Maße ungesättigte dreiwertige Stickstoff übt also auf die Wasserstoffatome einer benachbarten Methylen- oder Methenyl-Gruppe eine stärkere Anziehung aus als der gesättigtere zweiwertige Sauerstoff. Allerdings bleibt dabei die Frage offen, ob dieses Sättigungsbestreben das Entscheidende ist, oder ob aus anderen Gründen das durch Wanderung des Wasserstoffs entstehende System der stickstoff-haltigen Verbindungen einen höheren Grad von Beständigkeit besitzt. Beachtenswert ist jedenfalls, daß nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen die Einflüsse, die den Enolisierungsgrad bestimmen, bei den stickstoff-haltigen Substanzen wenig oder gar nicht wirksam sind. Bekanntlich ist der Enolisierungsgrad von der Acidität der in einem enolisierbaren Körper vorhandenen Säurereste so stark abhängig, daß er z. B. von rd. 100% auf wenige Prozente sinkt, wenn im sogen. Formyl-essigerester der Rest der Ameisensäure durch den der Essigsäure ersetzt wird. Ähnlich stark ist der Einfluß von Substitutionen im Methylen eines β -Keto-esters oder 1.3-Diketons; denn es bleiben z. B. von den 100% Enol des Benzoyl-acetons nur 6–9% übrig, wenn man den Stammkörper in der Methylengruppe einmal methyliert. Die Enamine scheinen dagegen, wie bemerkt, gegen derartige Veränderungen im Molekül nahezu unempfindlich zu sein.

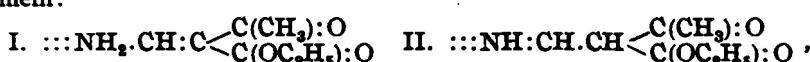
Nachdem der spektrochemische Charakter der hier behandelten basischen Verbindungen festgestellt ist, wird sich die Methode aller Voraussicht nach zur Entscheidung mancher Einzelfragen verwenden lassen, die eigenartige Isomerie-Fälle oder die umstrittene Struktur bestimmter Verbindungen betreffen. Derartige Untersuchungen sind in Angriff genommen; ein Beispiel möge hier noch vorweg gegeben werden.

Aus den Alkoxy-methylen-Derivaten des Acetyl-acetons, Acet-essigeresters und Malonesters erhielt Claisen⁴⁸⁾ durch Einwirkung von Ammoniak Verbindungen, die er als Säure-amide von der allgemeinen Form (R) (R') C:CH.NH₂ auffaßte. Dagegen ist Wieland, der mit Dorrer⁴⁹⁾ solche Substanzen aus den genannten Ausgangsmaterialien mit Hilfe von Blausäure, Aluminiumchlorid und Salzsäure gewann, mehr geneigt, sie als Ketimide (R) (R') CH.CH:NH anzusehen.

⁴⁸⁾ A. 297, 7 [1897].

⁴⁹⁾ B. 58, 818 [1925].

Betrachtet man die für das Acetessigester-Derivat möglichen Formeln:



so erkennt man, daß eine Substanz der zweiten Art optisch normal sein müßte, da in ihrem Molekül keine Ursache zu Exaltationen vorhanden ist. Dagegen sollte eine Verbindung von der Struktur I infolge ihrer gekreuzten Konjugation, deren Wirkung durch das endständige Stickstoffatom noch verstärkt wird, ähnliche Überschüsse in Refraktion und Dispersion haben, wie die oben behandelten Amino-ester und -ketone.

Für die beiden Formeln berechnen sich aus den Beobachtungen folgende $E\Sigma$ -Werte (V):

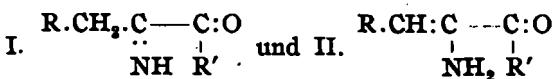
	t°	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
ber. für Formel I	65.3	+ 2.13	+ 2.28	+ 123%	+ 140%	+ 2.15
" " II	+ 2.75	+ 2.92	+ 161%	+ 177%	+ 2.75

Die Zahlen zeigen klar, daß Formel II spektrochemisch unmöglich ist, während sie zu der ersten ausgezeichnet passen.

Wenn Wieland seinerzeit der Ketimid-Formel den Vorzug gab, weil sich der Körper nicht diazotieren läßt, so ist dazu zu bemerken, daß Euler⁵⁰⁾ das gleiche Verhalten beim β -Amino-crotonsäure-ester feststellte und die Ursache in der leichten Abspaltbarkeit der Aminogruppe fand. Auch die von Wieland hervorgehobene Tatsache, daß der [Amino-methylen]-acetessigester mit Eisenchlorid keine Färbung gibt, verträgt sich schlecht mit der Imidformel und der Ansicht Wielands, daß das Kupfersalz ein Enolsalz sei. Die Aminformel erklärt dagegen die Indifferenz der Verbindung gegen Eisenchlorid. Die Möglichkeit, daß sich trotz dieser Struktur der freien Substanz ihre Salze von einer tautomeren Enolform ableiten, ist zwar nicht ausgeschlossen, so lange hierfür aber kein bestimmter Beweis vorliegt, wird man an der näher liegenden Claisenschen Auffassung, nach der sie N-Salze sind, festhalten.

Zugunsten der Enamin-Formeln für alle diese Substanzen spricht schließlich auch Claisens Beobachtung, daß sich das [Acetyl amino-methylen]-acetylaceton in verd. kalter Natronlauge löst⁵¹⁾.

Die vorliegende Untersuchung hat sich nur auf solche Enamine erstreckt, in denen der basische Rest am Ende einer Konjugation haftet. Die Frage, ob auch von den tautomeren Systemen



regelmäßig das zweite bevorzugt ist, soll noch geprüft werden. In einem Einzelfall haben soeben Bergmann und Grawe⁵²⁾ ein chemisches Argument für die zweite Formulierung beigebracht, indem sie nachwiesen, daß das Kondensationsprodukt aus Brenztraubensäure und Acetamid mit Diazo-methan reagiert, mithin der Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ entspricht.

⁵⁰⁾ B. 86, 388, 4246 [1903], 87, 47 [1904]; vergl. auch Collie, A. 226, 310 [1884].

⁵¹⁾ A. 297, 66 [1897].

⁵²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 187, 187 [1930].

Hieran schließt sich naturgemäß die weitere Frage, wie es mit der Beständigkeit und den gegenseitigen Beziehungen der einfachen Atomgruppierungen $-C.CH:NH$ und $-C:C.NH_2$ steht. Gewöhnliche Ketone sind bekanntlich unter normalen Verhältnissen nur spurenweise enolisiert; ob etwa auch hier der Stickstoff bis zu einem gewissen Grad einen andersartigen Einfluß auszuüben vermag, soll gleichfalls untersucht werden.

Für eine Reihe ergänzender Versuche und Bestimmungen, die zum Abschluß dieser Arbeit erforderlich waren, sagen wir Hrn. Dr. Wolter aufrichtigen Dank.

Präparate und Beobachtungsmaterial.

Die meisten der untersuchten Verbindungen waren bereits bekannt und wurden nach den Methoden, auf die in den Fußnoten zur Schlußtabelle verwiesen wird, dargestellt. Neue Beobachtungen wurden hierbei nicht gemacht. Einige Präparate wurden uns von Hrn. F. Straus freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir verbindlichst danken.

Noch nicht in der Literatur beschrieben sind folgende Substanzen:

[Äthylamino-methylen]-pinakolin⁵³⁾: Äquimolekulare Mengen von Oxymethylen-pinakolin und Äthylamin gab man in alkohol. Lösung unter Kühlung zusammen, ließ das Gemisch einige Zeit stehen, verdunstete dann den Alkohol und rektifizierte den Rückstand.

Schwach gelbliches Öl vom Sdp.₁₁ 103°. — $d_4^{20} = 0.906$; $n_{D^{\circ}}^{20} = 1.5045$.

0.1105 g Sbst.: 8.45 ccm N (11°, 751 mm). — $C_9H_{17}ON$. Ber. N 9.0. Gef. N 9.0.

[Diäthylamino-methylen]-pinakolin⁵³⁾: Man vermischt berechnete Mengen der Komponenten ohne Verdünnungsmittel, nahm, sobald die Abscheidung von Wasser vollendet war, in Äther auf, trocknete und fraktionierte.

Hellgelbes Öl vom Sdp.₁₁ 138°. — $d_4^{20} = 0.903$; $n_{D^{\circ}}^{20} = 1.5128$.

0.1353 g Sbst.: 9.4 ccm N (15°, 727 mm). — $C_{11}H_{21}ON$. Ber. N 7.6. Gef. N 7.8.

[Anilino-methylen]-pinakolin⁵³⁾: Wurde wie die vorausstehende Verbindung dargestellt. Der Körper ging unter 11 mm Druck bei 162° über, blieb anfangs ölig und wurde in diesem Zustand optisch untersucht und analysiert.

0.1266 g Sbst.: 7.4 ccm N (12°, 751 mm). — $C_{13}H_{17}ON$. Ber. N 6.9. Gef. N 6.8.

Erst nach längerer Zeit erstarrte das Öl beim Reiben völlig zu einer harten Masse, die bei 95° schmolz. Da die Substanz in allen organischen Mitteln sehr leicht löslich war, sah man vom Umkristallisieren ab. Beim Aufbewahren veränderte sich der Körper weiter, indem seine Löslichkeit abnahm und sein Schmelzpunkt stieg.

α -Methyl- β -phenylhydrazino-crotonsäure-äthylester: Reiner Monomethyl-acetessigester (1 Molgew.) und frisch destilliertes Phenylhydrazin ($1\frac{1}{10}$ Molgew.) wurden in schwach essigsaurer Lösung vermischt. Beim Erwärmen auf etwa 35° schied sich ein Öl aus, das in Äther aufgenommen und getrocknet wurde. Da sich die Substanz weder zur Krystallisation bringen noch unzersetzt destillieren ließ, schüttelte man die ätherische

⁵³⁾ Wurde von Hrn. Dr. Wolter dargestellt und untersucht.

Beobachtungs-

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t°	d ₄ ^t	n _a ^t	n _D ^t
I, 1	β-Diäthylamino-acrylsäure-äthylester ⁶⁴⁾	C ₉ H ₁₇ O ² O ⁻ NH ₂ =	171.15	18.7 19.9	0.9659 0.9641	1.49659 1.49594	1.50280 1.50215
2	β-Piperidino-acrylsäure-äthylester ⁶⁵⁾	C ₁₀ H ₁₇ O ² O ⁻ NH ₂ =	183.15	19.5	1.0293	1.52522	1.53186
3	β-Amino-crotonsäure-äthylester ⁶⁶⁾ ...	C ₉ H ₁₇ O ² O ⁻ NH =	129.10	15.4	1.0262	1.49584	1.50186
4	β-Methylamino-crotonsäure-äthylester ⁶⁶⁾ ...	C ₉ H ₁₇ O ² O ⁻ NH =	143.12	14.9	1.0113	1.49978	1.50614
5	α-Äthyl-β-amino-crotonsäure-äthylester ⁶⁷⁾ ...	C ₉ H ₁₇ O ² O ⁻ NH =	157.13	99.6	0.9236	1.45760	1.46296
6	β-Diäthylamino-crotonsäure-äthylester ⁶⁸⁾ ...	C ₁₀ H ₁₉ O ² O ⁻ NH ₂ =	185.16	16.5	0.9796	1.50710	1.51348
7	β-Anilino-crotonsäure-methylester ⁶⁹⁾ ...	C ₁₁ H ₁₇ O ² O ⁻ NH ₂ 4	191.12	65.0 65.9	1.0580 1.0578	1.56234 1.56225	1.57155
8	β-Anilino-crotonsäure-äthylester ⁶⁹⁾ ...	C ₁₂ H ₁₇ O ² O ⁻ NH ₂ 4	205.13	18.7 19.7	1.0636 1.0646	1.55980 1.56316	1.56853 1.57206
II, 1	β-Phenylhydrazino-crotonsäure-äthylester ⁶¹⁾ ...	C ₁₂ H ₁₇ O ² O ⁻ NH ₂ 4	220.15	64.5 65.0	1.0564 1.0561	1.53541 1.53724	1.54189 1.54372
2	α-Methyl-β-phenylhydrazino-croton-säure-äthylester ...	C ₁₃ H ₁₇ O ² O ⁻ NH ₂ 4	234.16	16.5	1.0773	1.55051	1.55708
3	Dimethyl-acetessigester-Phenyl-hydrazone ...	C ₁₄ H ₁₉ O ² O ⁻ N ¹ =N ² -C 3	248.18	18.4	1.0629	1.52905	1.53492
III	Diacetonitril (β-Amino-crotonsäure-nitril) ⁶²⁾ ...	C ₄ H ₆ N ¹ =N≡C =	82.06	13.7	0.9731	1.49244	1.49853
IV, 1	[Äthylamino-methylen]-pinakolin ...	C ₉ H ₁₇ O ² NH =	155.15	17.8	0.9080	1.49860	1.50550
2	[Diäthylamino-methylen]-pinakolin ...	C ₁₁ H ₂₁ O ² NH =	183.18	19.1	0.9037	1.50593	1.51316
3	[Anilino-methylen]-pinakolin ...	C ₁₃ H ₁₇ O ² NH 4	203.15	18.2	1.0098	1.59402	1.60718
4	[α-Amino-äthyliden]-aceton ⁶³⁾ ...	C ₆ H ₉ O ² NH =	99.08	65.0	0.9427	1.50887	1.51736
5	[α-Äthylamino-äthyliden]-aceton ⁶³⁾ ...	C ₇ H ₁₃ O ² NH =	127.12	16.2 15.1	0.9443 0.9420	1.50992 1.51297	1.51775 1.52094
6	[α-Diäthylamino-äthyliden]-acetone ⁶³⁾ ...	C ₉ H ₁₇ O ² NH ₂ =	155.15	16.9	0.9462	1.53537	1.54433
7	[α-Anilino-äthyliden]-acetone ⁶⁴⁾ ...	C ₁₁ H ₁₇ O ² NH ₂ 4	175.12	100.0	0.9853	1.56943	1.58090
	dgl. 23.814-proz. Lösung in Methyl-naphthalin ...			19.9	1.0302	1.60927	1.61864
	Methyl-naphthalin ...			19.9	1.0227	1.60936	1.61774
8	[α-Methylamino-äthyliden]-aceto-phenon ⁶⁵⁾ ...	C ₁₁ H ₁₇ O ² NH ₂ 4	175.12	100.3	1.0194	1.59673	1.61032
9	[α-Anilino-äthyliden]-acetophenon ⁶⁶⁾ ...	C ₁₄ H ₁₇ O ² NH ₂ 7	237.13	20.0	1.0323	1.61663	1.62595
	10.455-proz. Lösung in Methyl-naphthalin ...			20.0	1.0226	1.60932	1.61770
	Methyl-naphthalin ...						
V	α-[Amino-methylen]-acetessigsäure-äthylester ⁶⁷⁾ ...	C ₇ H ₁₇ O ² O ⁻ NH =	157.10	65.3	1.1062	1.50697	1.51368

⁶⁴⁾ Präparat von Hrn. F. Straus. — ⁶⁵⁾ Nach Conrad u. Epstein, B. 20, 3054 [1887]. — ⁶⁶⁾ Nach Knoevenagel u. Reinecke, B. 32, 420 Anm. [1899]. Sdp.₁₅ 106°.— ⁶⁷⁾ Nach Conrad u. Epstein, a. a. O., S. 3055. — ⁶⁸⁾ Nach Kuckert, B. 18, 619 [1885]. Sdp.₁₂ 142°. — ⁶⁹⁾ Nach Conrad u. Limpach, B. 21, 1968 [1888]. — ⁷⁰⁾ Nach Conrad u. Limpach, B. 20, 944 [1887]. — ⁷¹⁾ Nach Nef, A. 266, 71 [1891]. —

material.

n_{β}^t	n_{γ}^t	M_{α}		M_D		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		$M_{\gamma}-M_{\alpha}$		EM_{α}	EM_D	$E(M_S-M_{\alpha})$	$E(M_{\gamma}-M_{\alpha})$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
I.51939	I.53597	48.61	51.81	48.89	52.36	0.95	2.01	1.48	3.44	+3.20	+3.47	+1.06	+1.96	I, 1
I.51866	I.53508	—	51.85	—	52.40	—	2.00	—	3.43	+3.24	+3.51	+1.05	+1.95	
I.54919	I.56650	51.02	54.55	51.31	55.13	0.98	2.07	1.54	3.53	+3.53	+3.82	+1.09	+1.99	2
I.51773	—	34.32	36.74	34.52	37.12	0.67	1.37	1.04	—	+2.42	+2.60	+0.70	—	3
I.52294	—	39.08	41.61	39.31	42.06	0.76	1.62	1.19	—	+2.53	+2.75	+0.86	—	4
I.47612	—	43.51	46.39	43.75	46.86	0.81	1.61	1.27	—	+2.88	+3.11	+1.61	—	5 ⁶⁸⁾
I.53039	I.54683	53.21	56.26	53.51	56.86	1.02	2.16	1.60	3.67	+3.05	+3.35	+1.14	+2.07	6
I.59833	—	53.79	58.61	54.18	59.89	1.28	3.05	2.01	—	+4.82	+5.71	+1.77	—	7
I.59800	1.62583	—	58.62	—	59.41	—	3.02	—	5.32	+4.83	+5.23	+1.74	+3.31	⁶⁸⁾
I.59252	—	58.39	62.34	58.80	63.14	1.35	2.97	2.13	—	+3.95	+4.34	+1.62	—	8
I.59647	—	—	62.59	—	63.41	—	3.01	—	—	+4.20	+4.61	+1.66	—	
I.55896	—	61.62	64.92	62.04	65.58	1.40	2.36	2.21	—	+3.30	+3.54	+0.96	—	II, 1
I.56090	—	—	65.11	—	65.77	—	2.37	—	—	+3.49	+3.73	+0.97	—	
I.57429	—	66.22	69.30	66.66	69.98	1.47	2.45	2.32	—	+3.08	+3.32	+0.98	—	2
I.55665	—	70.22	72.02	70.69	72.69	1.54	3.11	2.49	—	+1.80	+2.00	+1.57	—	3
I.51367	—	23.26	24.48	23.40	24.74	0.49	0.89	0.75	—	+1.22	+1.34	+0.40	—	III
I.52441	—	46.64	50.14	46.90	50.72	0.89	2.18	1.40	—	+3.50	+3.82	+1.29	—	IV, I ⁶⁸⁾
I.53319	I.55459	56.16	60.22	56.48	60.94	1.08	2.71	1.69	4.80	+4.06	+4.46	+1.63	+3.11	2 ⁶⁸⁾
I.64773	—	61.35	68.27	61.77	69.49	1.41	4.91	2.22	—	+6.92	+7.72	+3.50	—	3 ⁶⁸⁾
I.54108	—	28.08	31.38	28.26	31.82	0.58	1.65	0.91	—	+3.30	+3.56	+1.07	—	4
I.53994	I.55534	37.44	40.26	37.67	40.78	0.75	1.97	1.17	2.97	+2.82	+3.11	+1.22	+1.80	5
I.54308	I.55848	—	40.56	—	41.09	—	1.98	—	2.98	+3.12	+3.42	+1.23	+1.81	
I.56952	I.59155	46.95	51.08	47.24	51.79	0.94	2.68	1.46	4.37	+4.13	+4.55	+1.74	+2.91	6
I.61505	—	52.15	58.27	52.54	59.22	1.26	3.76	1.99	—	+6.12	+6.68	+2.50	—	7 ⁶⁸⁾
I.64390	—	—	57.48	—	58.44	—	3.73	—	—	+5.33	+5.90	+2.47	—	⁶⁸⁾
I.63940	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
I.65206	—	52.15	58.51	52.54	59.59	1.26	4.31	1.99	—	+6.36	+7.05	+3.05	—	8 ⁶⁸⁾
I.65185	—	71.46	80.43	72.03	82.11	1.85	7.78	2.94	—	+8.97	+10.08	+5.93	—	9 ⁶⁸⁾
I.63936	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
I.53084	I.54781	38.92	42.26	39.15	42.73	0.75	1.67	1.18	2.83	+3.34	+3.58	+0.92	+1.65	V.

⁶²⁾ Nach Holtzwart, Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 230 [1889]. Schmp. 53°. — ⁶³⁾ Nach A. Combes u. C. Combes, Bull. Soc. chim. France [3] **7**, 779 ff. [1892]. — ⁶⁴⁾ Nach O. Fischer u. Scheibe, Journ. prakt. Chem. [2] **100**, 92 [1920]. — ⁶⁵⁾ Nach Beyer, B. **24**, 1669 [1891]. — ⁶⁶⁾ Nach Beyer, B. **20**, 1770 [1887]. — ⁶⁷⁾ Nach Wieland u. Dorrer, B. **58**, 819 [1925]. — ⁶⁸⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. Wolter.

Lösung so oft mit verd. Salzsäure durch, bis alles unverbrauchte Phenylhydrazin entfernt war, trocknete und leitete so lange Wasserstoff durch die Masse, bis der Äther verjagt war und der Index des Rückstandes sich nicht mehr änderte.

Das Reaktionsprodukt bildete ein gelbliches, zähes Öl, das an der Luft rasch dunkel wurde. — $d_4^{20} = 1.074$; $n_{D^{\circ}}^{20} = 1.5555$.

0.1922 g Sbst.: 20.1 ccm N (20°, 753 mm). — $C_{13}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 12.0. Gef. N 11.8.

Dimethyl-acetessigester-Phenyl-hydrazone. Wurde analog der vorigen Verbindung dargestellt. Gelbes, zähes Öl, das an der Luft sich bald dunkel braunrot färbte. Seine Reinheit blieb ebenso zweifelhaft wie die des Monomethyl-Derivates.

$d_4^{20} = 1.061$; $n_{D^{\circ}}^{20} = 1.5342$.

0.1417 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 757 mm). — $C_{14}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 11.3. Gef. N 11.0.

Marburg, Chemisches Institut.

159. Fritz Straus, Walther Heyn und Erich Schwemer¹⁾: Zur Kenntnis der Propiolsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 27. März 1930.)

Bei gelegentlichen Versuchen mit Propiolsäure²⁾ sind wir auf Unstimmigkeiten in der Bilanz der Umsetzungen gestoßen, die nur zu deuten waren, wenn die verwendete Säure stärker wasser-haltig war, als die physikalischen Konstanten des Präparats erwarten ließen. Die Propiolsäure besitzt als Anfangsglied in der Reihe der Acetylen-carbonsäuren auch für die allgemeine Systematik eine gewisse Bedeutung und ist deshalb auch sehr eingehend untersucht. Wir hielten es daher für notwendig, das Verhalten konzentrierter wäßriger Lösungen der Säure etwas genauer festzulegen. Es wird durch das Schmelzdiagramm auf S. 1087 dargestellt, das manches Überraschende zeigt.

Die Einzelwerte sind aus den Aufbau-Kurven festgelegt, da das beendete Schmelzen sich durch sehr scharfe und reproduzierbare Knickpunkte abzeichnet. Die Abkühlungs-Kurven erwiesen sich weit weniger brauchbar, da die Säure, besonders in der Nähe der eutektischen Punkte, starke Unterkühlung verlangt, jedesmaliges Impfen sich aber bei den sehr hygroskopischen Eigenschaften wenig empfiehlt; auch das Ende des Erstarrens zeichnet sich schlecht ab. Immerhin heben sich auch in den Abkühlungs-Kurven die reinen Komponenten und die eutektischen Gemische durch den horizontalen Verlauf sehr deutlich heraus. Wir arbeiteten in geschlossener Apparatur mit elektromagnetischem Rührer und gingen von wasser-freier, bzw. späterhin hochkonzentrierter Säure aus, die wir durch eine entsprechend eingestellte Säure fortlaufend verdünnten. Der Verdünnungs-

¹⁾ Von Hrn. Schwemer sind die an das Kupfersalz der Säure anknüpfenden Versuche ausgeführt.

²⁾ Dargestellt nach F. Straus u. W. Voss, B. 59, 1681 [1926].