

sich danach braun gefärbt. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser fiel eine geringe Menge eines braunen Harzes aus, das man von der wäßrigen Lösung abtrennte. Diese wurde nach dem Überschichten mit Äther angesäuert. Aus dem Äther-Extrakt ließ sich ein Gemisch von Benzoesäure und Phenyl-essigsäure isolieren, die sich durch ihre Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften leicht identifizieren ließen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

232. Erich Benary:

Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf einige aliphatische und aromatische Oxymethylen-ketone.

(Eingegangen am 13. Mai 1930.)

Früheren Untersuchungen¹⁾ zufolge gelangt man bei der Behandlung verschiedener Oxymethylen-ketone, wie Oxymethylen-aceton und -acetonphenon, mit Ammoniumacetat und Eisessig teils zu Imino-Verbindungen, teils unter Ringschluß zu Pyridin-Derivaten. Andrereits ist bekannt, daß man die Hydroxylgruppe solcher Oxymethylen-ketone bei der Einwirkung primärer oder sekundärer aromatischer Amine leicht schon in wäßriger Lösung gegen den basischen Rest austauschen kann, wobei die Reaktionsprodukte aus der Lösung ausfallen²⁾. Dagegen sind die entsprechenden Substanzen, die man bei der Umsetzung mit aliphatischen Aminen oder Ammoniak erwarten sollte, noch nicht beschrieben³⁾. Es mag dies daran liegen, daß man beim Arbeiten in wäßriger Lösung hier in den meisten Fällen keine Niederschläge erhält. Es schien von Interesse, diese einfachen Verbindungen kennen zu lernen. Man erhält sie leicht, wenn man entweder die freien Oxy-methylen-ketone, soweit sie genügend beständig sind, mit den freien Basen umsetzt oder, was wesentlich einfacher ist, die Natriumsalze der Oxymethylen-Verbindungen mit Salzen der Basen in einem indifferenten Lösungsmittel zusammenbringt, wobei sich die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Auf letztere Methode ist man bei leicht veränderlichen Oxymethylen-ketonen angewiesen, wie beim Oxymethylen-aceton, das in freier Form unbeständig ist. Hier wurden als Basen Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin und Piperidin verwendet und die erwarteten Produkte erhalten. Es sind dies unter verminderter Druck unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die in Wasser leicht löslich sind. Sie geben mit alkohol. Eisenchlorid die Faroreaktion der entsprechenden Oxymethylen-Verbindung. Beim Methyläthyl-keton kann man auch die freie, aber wegen ihrer Flüchtigkeit unbequem zu handhabende Oxymethylen-Verbindung verwenden. Als Derivate aliphatischer Ketone sind im folgenden ferner einige aus Methyl-n-propyl- und Methyl-i-propyl-keton, Pinakolin³⁾ und Mesityloxid beschrieben. Aus fettaromatischen Ketonen kann man die entsprechenden

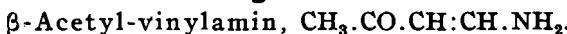
¹⁾ B. 57, 828 [1924], 59, 108, 600 [1926], 60, 914 [1927], 61, 2252 [1928].

²⁾ Claisen, B. 20, 2192 [1887].

³⁾ Die Mitteilung von v. Auwers u. Susemihl, B. 63, 1072 [1930], war bei Niederschrift vorliegender Arbeit noch nicht erschienen.

Abkömmlinge ganz analog gewinnen, z. B. beim Oxymethylen-acetophenon. Da hier die Produkte fest und in Wasser schwer löslich sind, kann man sie auch in wäßriger Lösung aus dem Natriumsalz mit Hilfe der Salze von Aminen erhalten. Mit Methylamin, Dimethylamin, Piperidin oder Äthylendiamin gelangt man so leicht zu den entsprechenden Austausch-Produkten; jedoch war im Falle des Oxymethylen-acetophenons das normale Derivat bei der Reaktion mit Ammoniak nicht isolierbar. Es wurde lediglich in fester Form das 2-Phenyl-5-benzoyl-pyridin gewonnen, das bei der Einwirkung von Ammoniumacetat und Eisessig auf Oxymethylen-acetophenon als eines der Reaktionsprodukte erhalten wird^{4).} Bei Entstehung des Pyridin-Ketons ist die Bildung der Aminoverbindung als Zwischenprodukt möglich.

Beschreibung der Versuche.



Schüttelt man 29 g pulvriges Natriumsalz des Oxymethylen-acetons mit 50 ccm absol. Alkohol und 15 g fein pulverisiertem Salmiak 12 Stdn. auf der Maschine und saugt dann von den Salzen ab, so resultiert eine bräunliche Lösung. Man vertreibt dann den Alkohol unter verminderter Druck und unterwirft ohne Rücksicht auf noch abgeschiedenes Salz den Rückstand der Vakuum-Destillation. Dabei geht ein hellgelbes, leicht bewegliches Öl über, das bei abermaliger Destillation unter 14 mm Druck bei 94—96° siedet. Es riecht acetamid-artig, gibt mit alkohol. Eisenchlorid eine rote Färbung und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis. An der Luft färbt es sich sehr rasch dunkel.

0.1758 g Sbst.: 24.8 ccm N (25°, 768 mm). — $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.33.

β -Acetyl-N-methyl-vinylamin, $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}:\text{CH.NH.CH}_3$: Man schüttelt ein Gemisch von 15 g Oxymethylen-aceton-natrium mit 8.5 g salzaurem Methylamin und ca. 30 ccm Alkohol gut durch und lässt dann 12 Stdn. stehen. Die filtrierte Lösung liefert bei der Vakuum-Destillation ein gelbliches Öl, das unter 17 mm Druck bei 90—93° siedet. Es mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis. Alkohol. Eisenchlorid erzeugt eine kirschrote Färbung.

0.1301 g Sbst.: 15.8 ccm N (25°, 768 mm). — $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.04.

β -Acetyl-N-dimethyl-vinylamin, $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}:\text{CH.N}(\text{CH}_3)_2$, entsteht entsprechend aus 21 g Natriumsalz und 15 g salzaurem Dimethylamin in alkohol. Lösung. Es ist ein gelbliches Öl, das unter 19 mm Druck bei 118° übergeht. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Benzol in jedem Verhältnis.

0.1517 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 750 mm). — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.60.

[Piperidino-methylen]-aceton, $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}:\text{CH.NC}_6\text{H}_{10}$, analog aus 16 g Natriumsalz und 15 g salzaurem Piperidin in Alkohol bereitet, bildet ein gelbliches Öl, das unter 16 mm Druck bei 160—162° siedet. Es ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar.

0.2551 g Sbst.: 20.1 ccm N (19°, 763 mm). — $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.25.

β -Methyl- β -acetyl-vinylamin, $\text{CH}_3\text{CO.C(CH}_3\text{:CH.NH}_2$, gewinnt man aus reinem Oxymethylen-[methyl-äthyl-keton] bei etwa 12-stdg.

⁴⁾ Benary u. Psille, B. 57, 828 [1924].

Stehenlassen mit alkohol. Ammoniak, Verdampfen des Alkohols und Kry stallisation des festen Rückstandes aus Benzol. Einfacher ist, das rohe Na Salz, wie man es bei der Kondensation von Methyl-äthyl-keton mit Ameisen säure-ester erhält, mit Äther und Schwefelsäure zu zerlegen und sodann in die abgetrennte Äther-Lösung Ammoniak einzuleiten; nach 12 Stdn. verdunstet man die Äther-Lösung und zieht den Rückstand mit heißem Benzol aus. Daraus bildet die Substanz weiße Nadeln, die bei 112° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigester, wenig in Äther und Benzol, nicht in Petroläther. Die wäßrige oder alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung.

0.1670 g Sbst.: 20.6 ccm N (20°, 756 mm). — C₅H₉ON. Ber. N 14.14. Gef. N 14.30.

Das Salmiak-Verfahren, wie beim Oxymethylen-aceton angewandt, liefert hier keine so guten Resultate, wie die beiden eben angeführten; dagegen kann man in den folgenden Fällen meist auch das rohe Natriumsalz, wie beim Oxymethylen-aceton, mit den Chlorhydraten der Basen umsetzen. Es ist aber zu berücksichtigen, daß das Salz nicht einheitlich ist⁵⁾.

β -Methyl- β -acetyl-*N*-methyl-vinylamin, CH₃.CO.C(CH₃):CH.NH.CH₃: Mit alkohol. Methylamin reagiert die freie Oxymethylen verbindung unter starker Erwärmung. Unter 20 mm Druck geht die Substanz als gelbliches, bald erstarrendes, in Wasser leicht lösliches Öl über. Schmp. 58°.

0.1663 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 763 mm). — C₆H₁₁ON. Ber. N 12.39. Gef. N 12.21.

β -Methyl- β -acetyl-*N*-dimethyl-vinylamin, CH₃.CO.C(CH₃):CH.N(CH₃)₂, analog mit Dimethylamin hergestellt, bildet ein gelbliches Öl, das unter 23 mm Druck bei 135—139° übergeht und rasch zu Krystallen erstarrt, die bei 55° schmelzen und sich leicht in Wasser lösen.

0.1210 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 759 mm). — C₇H₁₃ON. Ber. N 11.02. Gef. N 11.28.

β -Methyl- β -acetyl-*N*-diäthyl-vinylamin ist ein gelbliches, wasserlösliches Öl, das unter 14 mm Druck bei 140° übergeht.

α -Methyl- α -[piperidino-methylen]-aceton, CH₃.CO.C(CH₃):CH.NC₈H₁₀, bildet ein orange gefärbtes Öl, das unter 16 mm Druck bei 155 bis 158° siedet.

0.2233 g Sbst.: 16.1 ccm N (21°, 765 mm). — C₁₀H₁₇ON. Ber. N 8.38. Gef. N 8.27.

N-Äthylen-bis-[β -methyl- β -acetyl-vinylamin], [CH₃.CO.C(CH₃)₃:CH.NH.CH₂]₂.

Vereinigt man eine konz. Lösung von salzaurem Äthylendiamin mit einer solchen von rohem Oxymethylen-[methyl-äthyl-keton]-natrium in Wasser in erforderlichem Verhältnis, so scheidet sich bald, besonders beim Reiben der Gefäßwandung, das Reaktionsprodukt als gelblicher Niederschlag aus. Es krystallisiert aus heißem Wasser in Nadeln, die sich von 220° ab bräunen und gegen 235° zersetzen. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und verd. Salzsäure.

0.1190 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 742 mm). — C₁₈H₂₀O₂N₂. Ber. N 12.50. Gef. N 12.32.

β -*n*-Butyryl-*N*-diäthyl-vinylamin, C₉H₇.CO.CH:CH.N(C₂H₅)₂, erhält man aus Oxymethylen-[methyl-*n*-propyl-keton] bzw. seinem Na Salz mit Diäthylamin in Alkohol als gelbliches Öl, das unter 15 mm Druck

⁵⁾ vergl. Benary, B. 59, 2198 [1926].

bei 137° übergeht. Es löst sich beträchtlich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

0.2183 g Sbst.: 15.9 ccm N (19° , 763 mm). — $C_{10}H_{19}ON$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.37.

β -*i*-Butyryl-*N*-dimethyl-vinylamin, $(CH_3)_2CH.CO.CH:CH.N(CH_3)_2$, aus Oxymethylen-[methyl-*i*-propyl-keton]-natrium mit salzaurem Dimethylamin gewonnen, ist ein hellgelbes Öl von unangenehmem basischem Geruch, das unter 16 mm Druck bei $132-134^{\circ}$ übergeht.

0.1791 g Sbst.: 12.7 ccm N (22° , 760 mm). — $C_{10}H_{19}ON$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.37.

[Dimethylamino-methylen]-pinakolin, $(CH_3)_3C.CO.CH:CH.N(CH_3)_2$, gewinnt man aus dem Natriumsalz des Oxymethylen-pinakolins beim Schütteln in alkohol. Lösung mit salzaurem Dimethylamin als hellgelbes Öl, das unter 15 mm Druck bei $132-135^{\circ}$ übergeht.

0.1637 g Sbst.: 12.8 ccm N (20° , 763 mm). — $C_9H_{17}ON$. Ber. N 9.03. Gef. N 8.95.

[Dimethylamino-methylen]-mesityloxyd, $(CH_3)_2C:CH.CO.CH:CH.N(CH_3)_2$. Das trockne Natriumsalz, wie man es bei der Kondensation von Mesityloxyd mit Ameisensäure-ester erhält^{a)}, läßt man in alkohol. Lösung mit salzaurem Dimethylamin stehen, saugt dann von den Salzen ab und engt das Filtrat ein. Dabei erstarrt der Rückstand. Man wäscht mit Äther, worin die Substanz wenig löslich ist. Aus siedendem Äther umkristallisiert, bildet sie weiße, in Wasser lösliche, derbe Prismen, die bei 104° schmelzen.

0.1234 g Sbst.: 9.8 ccm N (20° , 763 mm). — $C_9H_{15}ON$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.09.

β -Benzoyl-*N*-methyl-vinylamin, $C_6H_5.CO.CH:CH.NH.CH_3$.

Läßt man eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Oxymethylen-acetophenon mit der äquivalenten Menge salzaurem Methylamin stehen, so krystallisiert das Reaktionsprodukt nach kurzer Zeit allmählich aus. Es bildet aus heißem Alkohol Prismen vom Schmp. 138° . Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, nicht Petroläther, leicht in verd. Salzsäure.

0.2049 g Sbst.: 15.6 ccm N (20° , 762 mm). — $C_{10}H_{11}ON$. Ber. N 8.70. Gef. N 8.97.

β -Benzoyl-*N*-dimethyl-vinylamin, $C_6H_5.CO.CH:CH.N(CH_3)_2$, analog mit salzaurem Dimethylamin erhältlich, bildet, aus wenig Alkohol krystallisiert, gelbstichige Nadeln vom Schmp. $90-92^{\circ}$. Die Base löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in organischen Mitteln, außer Petroläther, leicht in verd. Salzsäure.

0.1350 g Sbst.: 9.6 ccm N (19° , 755 mm). — $C_{11}H_{13}ON$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.29.

ω -[Piperidino-methylen]-acetophenon, $C_6H_5.CO.CH:CH.NC_5H_{10}$ entsteht aus dem Natriumsalz mit salzaurem Piperidin in Wasser. Die anfangs klare Lösung scheidet allmählich Krystalle ab und gesteht schließlich zu einem dicken Brei gelber, weicher Nadeln, die rein bei $80-81^{\circ}$ schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in organischen Solvenzien, außer in Petroläther.

0.2560 g Sbst.: 14.7 ccm N (21° , 762 mm). — $C_{14}H_{17}ON$. Ber. N 6.51. Gef. N 6.66.

N-Äthylen-bis-[β -methyl- β -benzoyl-vinylamin], [$C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.NH.CH_2$]₂, aus dem Natriumsalz mit salzaurem Äthy-

lendiamin im Verhältnis 2:1 in wäßriger Lösung. Beim Vermischen fällt sofort eine dicke Masse aus, die rasch beim Reiben erstarrt. Aus wenig Methylalkohol gewinnt man citronengelbe Prismen vom Schmp. 141—142°.

0.1546 g Sbst.: 12.1 ccm N (23°, 753 mm). — $C_{20}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 8.75. Gef. N 8.83.

Zwecks

Einwirkung von Ammoniak auf Oxymethylen-acetophenon

wurde dessen Natriumsalz mit 1/2 Mol. Salmiak und etwa der 3-fachen Menge Methylalkohol 12 Stdn. kräftig geschüttelt, dann die rote Lösung von den Salzen abgesaugt, das Filtrat im Vakuum eingedunstet, der Rückstand zur Entfernung von Salzen mit Wasser und Äther geschüttelt und letzterer verdunstet. Dabei hinterblieb ein dickes, rotes Öl, das allmählich krystallinisch erstarrte, rascher, wenn mit wenig Eisessig erwärmt wurde. Die Krystalle erwiesen sich nach der Reinigung als identisch mit 2-Phenyl-5-benzoyl-pyridin⁷⁾.

Bei Ausführung einiger Versuche erfreute ich mich der Hilfe von Dr. G. A. Bitter.

233. Stig Veibel: Studien über den Nitrierungsprozeß, I. Mitteil.: Nitrosierung von Phenol.

(Eingegangen am 14. Mai 1930.)

Phenol wird, wie bekannt, in wäßriger Lösung äußerst leicht nitriert. Selbst mit 1-n. HNO_3 kann man die Nitrierung in endlicher Zeit durchführen. Eine Vorbedingung für den glatten Verlauf der Reaktion ist jedoch, daß die Salpetersäure salpetrige Säure enthält. Wenn dies nicht der Fall ist, muß erst eine Induktionsperiode durchlaufen werden, in welcher bei einer nicht genau untersuchten Reaktion die Bildung kleiner Mengen salpetriger Säure stattfindet. Diese Sachlage macht es wahrscheinlich, daß Nitroso-phenol ein Zwischenprodukt bei der Nitrierung von Phenol ist. Diese Annahme scheint aber an erheblichen Schwierigkeiten zu scheitern; z. B. wirkt Nitroso-phenol, zum Nitrierungsgemisch zugesetzt, nach den Versuchen von Arnall¹⁾ nicht in derselben Weise katalytisch wie eine Addition von salpetriger Säure. Arnall einerseits, Klemenc und Mitarbeiter²⁾ andererseits nehmen deshalb an, daß in Mischungen von Salpetersäure und salpetriger Säure gewisse aktive Komplexe (N_2O_4 , $H_2N_3O_8$) die eigentlich nitrierenden Substanzen sind.

Außerdem ist es ein wesentliches Argument gegen die Annahme von Nitroso-phenol als Zwischenprodukt bei der Nitrierung von Phenol, daß in der Literatur über die Nitrosierung von Phenol gar keine Mitteilungen über die Bildung von *o*-Nitroso-phenol vorliegen, während bei der Nitrierung beinahe gleiche Mengen von *o*- und *p*-Nitro-phenol entstehen. Ich habe es deshalb, bevor ich mich einer genaueren Untersuchung des Nitrierungsprozesses zuwandte, als notwendig erachtet, zunächst den Nitrosierungsprozeß, besonders im Hinblick auf die Bildung von *o*-Nitroso-phenol, zu studieren, und es mag gleich vorweggenommen werden, daß es

⁷⁾ Benary u. Psille, I. c. ¹⁾ Journ. chem. Soc. London 123, 3114 [1923].

²⁾ Monatsh. Chem. 39, 641 [1918]; Ztschr. anorgan. Chem. 141, 231 [1924].