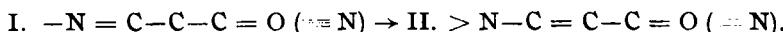


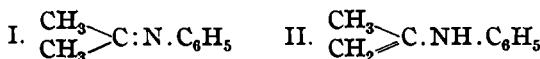
16. K. v. Auwers und H. Wunderling: Über die Konstitution der Schiffsschen Basen.

(Eingegangen am 4. November 1931.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt¹⁾, daß die aus β -Ketonsäure-estern oder 1,3-Diketonen und Basen entstehenden stickstoff-haltigen Verbindungen ganz oder fast ausschließlich als Enamine bestehen und dasselbe auch für Körper vom Typus des Diacetonitrils zu gelten scheine. Die Atomgruppierungen I haben also das Bestreben, in die konjuguierten Systeme II überzugehen:

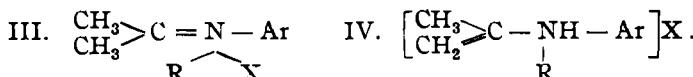


Im Anschluß daran wurde die Frage nach den Beziehungen der einfachen Atomgruppierungen $-\text{N} = \text{CH} - \text{C} -$ und $> \text{N} - \text{C} = \text{C} -$ aufgeworfen und ihre Bearbeitung in Aussicht gestellt. Während wir hiermit beschäftigt waren, erschien eine Veröffentlichung von Short und Watt²⁾ über das gleiche Thema. Im Fall des Aceton-anils kommen die Autoren zu dem Schluß, daß es als tautomere Verbindung nach den Formeln I und II reagieren könne, die zweite Form jedoch überwiege. Als Stütze für diese Ansicht



führen Short und Watt zunächst die Tatsache an, daß sich aliphatische Keto-anile mit Magnesium-alkylhaloiden unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen zu Produkten vereinigen, bei deren Zersetzung die ursprünglichen Anile zurückgewonnen werden. Daraus geht hervor, daß zu irgendeiner Zeit ein System $> \text{C} : \text{C}(\text{R}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bestanden haben muß, doch braucht dies nicht notwendigerweise von Anfang an vorhanden gewesen zu sein. Die Autoren weisen selber auf die älteren Arbeiten von Grignard und Savard³⁾ hin, nach denen gewisse Ketone durch Grignardsche Reagenzien enolisiert werden. Inzwischen haben in einer neueren Arbeit Grignard und Blanchon⁴⁾ nachgewiesen, daß es sich hierbei um eine ganz allgemeine Reaktion handelt und auch solche Ketone sich mit Magnesium-alkylhaloiden teilweise als Enole umsetzen, die nachweislich ursprünglich kein Enol beigemengt enthielten. Wie hier die Enolisierung erst durch das Grignardsche Reagens hervorgerufen wird, kann dies auch bei einer entsprechenden Isomerisierung der Schiffsschen Basen der Fall sein.

Weiter berichten Short und Watt, daß die halogenwasserstoffsäuren Salze der Basen vom Schema II identisch sind mit den von Knoevenagel und seinen Mitarbeitern R. Jäger⁵⁾ und Bähr⁶⁾ erhaltenen Anlagerungsprodukten von Alkylhaloiden an Schiffssche Basen, diese daher keine quartären Salze (III) darstellen, sondern der Formel IV entsprechen:



¹⁾ Auwers u. Susemihl, B. 63, 1072 [1930].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 2293.

³⁾ C. 1925, I 954, 1926, I 1539.

⁴⁾ C. 1930, I 1116.

⁵⁾ B. 54, 1722 [1921].

⁶⁾ B. 55, 1912 [1922].

Die Autoren nehmen daher an, daß bei dem Knoevenagelschen Prozeß nicht eine Anlagerung an ein Ketimid, sondern Substitution in einem Enamin erfolgt. Es ist jedoch fraglich, ob dieser Schluß berechtigt ist. Ein sicheres Urteil wird besonders dadurch erschwert, daß die Beobachtungen der einzelnen Forscher auf diesem Gebiet sich nicht selten widersprechen. Als beispielsweise Hantzsch und Schwab⁷⁾ an Schiffische Basen aus Benzaldehyd und aromatischen Aminen Alkyljodide anlagerten und die entstandenen Produkte wieder spalteten, erhielten sie die angewandten primären Amine zurück, während Decker und Becker⁸⁾ auf diesem Wege zu sekundären Basen gelangten. Mit dieser Verschiedenheit hängt vermutlich zusammen, daß das primäre, in der Kälte dargestellte, Produkt von Hantzsch und Schwab bei 147—148° schmolz, Decker und Becker dagegen in der Wärme eine Verbindung vom Schmp. 114—117° gewannen. Knoevenagel und Jäger, die in der Wärme arbeiteten, erhielten den bei 148° schmelzenden Körper, und bei der Wiederholung ihres Versuches gelangten Short und Watt zu demselben Ergebnis. Während aber diese Autoren aus *N*-Methyl-isopropenyl-*p*-toluidin, $\text{CH}_3 : \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, und Jodwasserstoff die gleiche Verbindung erhielten, kamen Knoevenagel und Jäger, als sie den Körper (148°) mit Natronlauge und darauf die entstandene freie Base mit Jodwasserstoffsäure behandelten, nicht zum Ausgangsprodukt zurück, sondern zu einer Substanz vom Schmp. 80—82°.

Diese sich z. T. widersprechenden Angaben deuten darauf hin, daß die fraglichen Produkte unter Umständen Umlagerungen erleiden, für die Decker und Becker in den von ihnen untersuchten Fällen ein einleuchtendes Schema aufgestellt haben. Jedenfalls läßt sich bei dieser Sachlage aus den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen kein bestimmter Schluß auf die Struktur der ursprünglichen „Anile“ ziehen. Von eigenen Versuchen haben wir nach einer Vereinbarung mit Hrn. Short abgesehen, da dieser diesen Dingen weiter nachgehen will.

Short und Watt sind indessen weniger durch die besprochenen chemischen Tatsachen, als durch spektrochemische Bestimmungen zu ihrer Auffassung von der Natur der Schiffischen Basen geführt worden. Für das *N*-Methyl-isopropenyl-anilin fanden sie $M_D = 49.19$ und berechneten unter verschiedenen Annahmen, daß darnach für die Enamin-Form des Aceton-anils $M_D = 44.57$ oder 44.05 sein müsse, während sie für seine Ketimid-Form $M_D = 47.5$ berechneten. Da nun für Aceton-anil $M_D = 44.44$ gefunden wurde, glaubten sie schließen zu dürfen, daß in dem von ihnen angenommenen tautomeren Gemisch das Enamin vorherrsche.

Bei der Ableitung des theoretischen Wertes für die Ketimid-Form sind jedoch die Autoren einem Irrtum verfallen. Sie legten nämlich ihrer Rechnung die spektrochemischen Daten des Benzal-anilins und -*o*-toluidins⁹⁾ zugrunde, ohne zu berücksichtigen, daß die Moleküle dieser Verbindungen eine „gehäufte“ Konjugation enthalten und daher weit höhere Exaltationen aufweisen müssen als das Aceton-anil. Bei richtiger Rechnung gelangt man zu folgenden theoretischen Werten für die Mol-Refraktion und -Dispersion der beiden Formen des Aceton-anils:

⁷⁾ B. 84, 824 [1901].

⁸⁾ A. 395, 362 [1913].

⁹⁾ Auwers u. Ottens, B. 57, 447, 458f. [1924].

	M_a	M_D	$M_{\beta}-M_a$
I. Ber. für $C_6H_{11}C-N=C_6H_5$ (133.10)	42.82	43.16	1.05
II. Ber. für $C_6H_{11}N^{\text{II}}C_6H_5$ (133.10)	42.95	43.29	1.11

Da, in guter Übereinstimmung mit einer früheren Bestimmungsreihe¹⁰⁾, praktisch gefunden wurde:

43.97 44.44 1.73.

ergeben sich für die beiden Formulierungen die spez. Exaltationen

I.	+0.86	+0.96	+65 %
II.	+0.77	+0.86	+56 %

Um zu prüfen, ob die unter I verzeichneten Werte mit der gebräuchlichen Formel des Aceton-anils vereinbar sind, untersuchten wir das Isobutyraldehyd-anil, $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$, und das Trimethyl-acetaldehyd-anil, $(CH_3)_3C \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$. Bei der ersten Verbindung ist gleichfalls eine Enamin-Form denkbar, bei der zweiten ist dies ausgeschlossen. Aus den Beobachtungen berechnen sich für die üblichen Formeln der Körper folgende spezif. Exaltationen:

Isobutyraldehyd-anil	+0.68	+0.75	+42 %
Trimethyl-acetaldehyd-anil	+0.71	+0.78	+32 % ¹¹⁾

Das Zerstreuungsvermögen der 3 Anile ist in unerwarteter Weise verschieden, dagegen ist ihr Brechungsvermögen so gleichartig, daß für das Aceton- und das Isobutyraldehyd-anil dieselbe Art der Formulierung zulässig erscheint, die für das Trimethyl-acetaldehyd-anil allein in Frage kommt. Weiteres läßt sich jedoch den optischen Daten nicht entnehmen, denn die Unterschiede in den theoretischen Werten für die beiden Formeln des Aceton-anils sind so gering, daß sich die gefundenen spezif. Exaltationen mit der einen Reihe ebensogut vertragen wie mit der anderen. Direkt vermag also die Spektrochemie über die Struktur einfacher Anile nichts auszusagen.

Um vielleicht auf Umwegen zum Ziel zu gelangen, haben wir zunächst untersucht, ob bestimmte Schiffsche Basen zu andersartigen Umlagerungen neigen oder zu solchen veranlaßt werden können. Es war z. B. denkbar, daß gewisse Verbindungen ohne eine Konjugation das Bestreben haben würden, in Isomere mit dem konjugierten System $C_6H_5-CH=N-$ überzugehen, dessen Entstehung sich spektrochemisch an dem Auftreten von Exaltationen erkennen lassen mußte. Deren Höhe ist aus Tabelle I zu ersehen. Die ΣE -Werte der ersten 6 dort verzeichneten Verbindungen schwanken so wenig, daß man die Mittelwerte als charakteristisch für derartige Substanzen ansehen darf.

Zunächst untersuchten wir das Benzal-benzyl-amin (Nr. 3), das auf jeden Fall die Formel $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ besitzen muß, da eine Verschiebung der Doppelbindung zu einer identischen Formel führt.

Darauf verglich man die Isomeren Benzal-[α -phenyl-äthyl]-amin (Nr. 4) und Acetophenon-benzylimid (Nr. 7): $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot CH(OH_3) \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot O(OH_3) \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Da beide Substanzen in ihren Molekülen eine Konjugation enthalten, war zu erwarten, daß beide beständig sein und ohne äußere Einflüsse nicht ineinander übergehen würden.

¹⁰⁾ Auwers u. Wolter, Ztschr. physikal. Chem. (A) 147, 447, 458f. [1930].

¹¹⁾ Mittelwerte.

Tabelle I.

Nr.	Substanz	t°	EΣ _α	EΣ _D	(EΣ _β -Σ _α)	E(Σ _γ -Σ _α)	EΣ _D ²⁰
1	C ₆ H ₅ .CH:N.CH ₃	14.3	+0.81	+0.87	+38 %	—	+0.85 ¹²⁾
2	C ₆ H ₅ .CH:N.C ₂ H ₅	15.7	+0.96	+1.04	+42 %	—	+1.05 ¹²⁾
3	C ₆ H ₅ .CH:N.CH ₃ .C ₆ H ₅	17.3	+0.76	+0.81	+33 %	+36 %	+0.8
4	C ₆ H ₅ .CH:N.CH(CH ₃).C ₆ H ₅ ..	20.5	+0.82	+0.86	+32 %	+34 %	+0.85
5	C ₆ H ₅ .CH:N.CH ₂ .CH ₂ .C ₆ H ₅ ..	20.5	+0.79	+0.84	+33 %	+36 %	+0.85
6	C ₆ H ₅ .CH:N.CH.CH ₂ .CH(CH ₃) ₂ ..	18.5	+0.90	+0.95	+37 %	+41 %	+0.95
	Mittel ...	—	+0.84	+0.90	+36 %	+37 %	+0.90
7	C ₆ H ₅ .C(CH ₃):N.CH ₂ .C ₆ H ₅ ..	56.7	+0.44	+0.47	+25 %	—	+0.35
8	C ₆ H ₅ .CH ₂ .N:CH.CH ₃ .CH(CH ₃) ₂ ..	17.3	+0.14	+0.13	+9 %	+9 %	+0.15
9	C ₆ H ₅ .CH:N.C ₆ H ₅	99.3	+2.30	+2.51	+108 %	—	+2.2 ¹²⁾
10	C ₆ H ₅ .CH:N.C ₆ H ₄ .CH ₃ (o-) ..	15.5	+2.03	+2.22	+106 %	—	+2.2 ¹²⁾
11	C ₆ H ₅ .CH:N.C ₆ H ₄ .OCH ₃ (p-) ..	78.0	+2.78	+3.07	+167 %	—	+2.85
12	(p-)CH ₃ O.C ₆ H ₄ .CH:N.C ₆ H ₅ ..	77.8	+2.96	+3.23	+142 %	—	+3.0
13	C ₆ H ₅ .C(CH ₃):N.C ₆ H ₅	56.3	+1.37	+1.47	+58 %	—	+1.35
14	C ₆ H ₅ .CH:CH.CH:N.C ₂ H ₅ ..	24.3	+2.80	+3.03	+116 %	—	+3.05
15	C ₆ H ₅ .CH:CH.NH.CO ₂ C ₆ H ₅ ..	100.2	+2.07	+2.22	+93 %	—	+1.9
16	C ₆ H ₅ .CH(CH ₃).CH:N.CH ₂ .CH ₂ .CH(CH ₃) ₂	19.1	-0.04	-0.03	+13 %	—	-0.05

Dem entsprach das Ergebnis der Versuche, denn es wurden isomere, anscheinend einheitliche Produkte gewonnen. Sicher war dies beim Acetophenon-benzylimid, einem festen, bei 44° schmelzenden Körper der Fall; für das ölige Benzal-[α -phenyl-äthyl]-amin kann dies nicht mit gleicher Sicherheit behauptet werden. Doch liegt kein Grund vor, das Gegenteil anzunehmen. Daß die spezif. Exaltationen des Acetophenon-Derivates niedriger sind als die des Isomeren, erklärt sich daraus, daß sein konjugiertes System eine Störung mehr enthält.

Noch ausgeprägter zeigt sich der Einfluß des störenden Methyls beim Vergleich des Acetophenon-anils (Nr. 13) mit dem Benzal-anilin (Nr. 9). Wegen ihrer gehäuften Konjugation haben diese Körper weit höhere Exaltationen als die eben besprochenen, und demzufolge ist nach einer bekannten Regel auch die Wirkung des störenden Substituenten kräftiger.

Beiläufig sei bei dieser Gelegenheit auf das Benzal-*p*-anisidin (Nr. 11) und das *p*-Anisal-anilin (Nr. 12) hingewiesen. Wie vorauszusehen war, werden die Exaltationen der Stammsubstanz, des Benzal-anilins, durch den *para*-ständigen Substituenten noch verstärkt. Aber die Hoffnung, daß diese Wirkung in den isomeren Systemen verschieden ausfallen und damit die Möglichkeit gegeben würde, gewisse Tautomerie-Fragen in anderen Körpergruppen spektrochemisch zu entscheiden, erfüllte sich nicht, denn in dem untersuchten Beispiel sind die Unterschiede nicht groß genug, um sichere Schlüsse zu gestatten. Von weiteren Versuchen in dieser Richtung ist daher vorläufig abgesehen worden.

Größeres Interesse boten die Kondensationsprodukte von Isovaleraldehyd mit Benzylamin und von Benzaldehyd mit Isoamylamin, denn man mußte hier mit der Möglichkeit rechnen, daß an Stelle des im ersten Fall zu erwartenden Isoamyliden-benzylamins (Nr. 8) ebenfalls das Benzal-isoamylamin (Nr. 6) entstand, weil eine Verschiebung der

¹²⁾ Auwers u. Ottens, B. 57, 447 [1924].

Doppelbindung im Sinne der Formeln $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zu einem begünstigteren System führte. Es wurden jedoch ohne Schwierigkeit beide Isomere gewonnen, die sich in ihren optischen Konstanten deutlich unterschieden, denn das konjugationsfreie Isoamyliden-Derivat lieferte normale Werte, während die Benzalverbindung die für diese Substanzen charakteristischen Exaltationen besaß. Die Neigung zur Bildung konjugierter Systeme ist demnach bei den Schiffsschen Basen nicht so groß, daß hierdurch ein freiwilliger Übergang in eine andere Schiffssche Base herbeigeführt würde.

Möglicherweise kann eine solche Umlagerung durch hohe Temperatur erzwungen werden. Als man das Isoamyliden-benzylamin unter gewöhnlichem Druck destillierte, änderten sich seine Konstanten, und bei längerem Siedenlassen (1 $\frac{1}{2}$ Stdn.) entstand ein Gemisch verschieden hoch siedender Produkte, von dessen näherer Untersuchung vorläufig abgesehen wurde. Inzwischen hat Shopper¹³⁾ eine interessante Arbeit über die Umlagerung Schiffsscher Basen durch alkohol. Alkali veröffentlicht. Er fand, daß unter der Einwirkung dieses Agens aus den von ihm untersuchten Verbindungen regelmäßig Mischungen von der Form $\text{C}_6\text{H}_4\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entstehen, deren Gleichgewicht, das von beiden Seiten her erreicht wird, durch die Natur von R bestimmt wird. Manche Substituenten erweisen sich dabei als nahezu einflußlos, so daß die Mischungen aus ungefähr gleichen Teilen der Isomeren bestehen, während andere das Gleichgewicht sehr stark nach einer Seite verschieben. Die Frage, wie sich 2 Isomere mit und ohne Konjugation gegen Alkali verhalten, wird in der Shopperschen Arbeit noch nicht berührt; ihre Beantwortung würde im Hinblick auf unsere Beobachtungen besonders erwünscht sein.

Wie oben dargelegt wurde, läßt sich im allgemeinen der etwa stattfindende Übergang einer Schiffsschen Base in ihre Enamin-Form spektrochemisch nicht erkennen. Jedoch gibt es Fälle, in denen dies möglich sein muß. Kondensiert man beispielsweise Phenyl-acetaldehyd mit Benzylamin, so kann das entstehende Produkt nach einer der 3 Formeln A—C

- A) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
C) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

gebaut oder ein Gemisch dieser Verbindungen sein. Das normale Reaktionsprodukt A muß optisch normal sein. Lagert es sich — was nach den besprochenen Versuchen wenig wahrscheinlich ist — in die Verbindung B um, so wird man die charakteristischen Exaltationen der Benzal-Derivate beobachten. Die Bildung des Enamins C müßte sich dagegen durch sehr hohe Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen zu erkennen geben, da in seinem Molekül das System $\text{C} = \text{C} — \text{C} = \text{C} — \text{N}::$ vorkommt, und dieses nach Analogien stark exaltierend wirken muß.

Die praktische Durchführung dieser Prüfung scheiterte daran, daß bei der Einwirkung von Benzylamin auf Phenyl-acetaldehyd nicht nur gleiche Moleküle unter Austritt von Wasser miteinander reagierten, sondern verschiedene Prozesse nebeneinander liefen, denn das entstandene Produkt ging unter 14 mm Druck zwischen 150° und 280° über, und es hätte großer Mengen bedurft, um daraus vielleicht die gewünschte Verbindung abzuscheiden. Auch E. Fischer¹⁴⁾ der diesen Versuch zuerst anstellte, scheint ähnliche

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 1225.

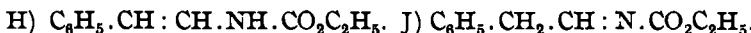
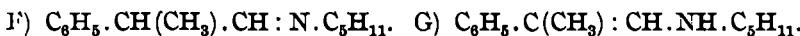
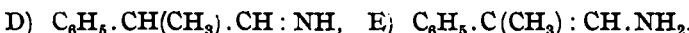
¹⁴⁾ B. 29, 212 [1896].

Erfahrungen gemacht zu haben, denn er sagt vorsichtig, daß das von ihm erhaltene gelbe Öl, von dem er keine Analyse angibt, „aller Wahrscheinlichkeit nach“ die Struktur $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ besessen habe. In Wirklichkeit wird es gleichfalls ein Gemisch gewesen sein, worauf auch die Tatsache hindeutet, daß bei seiner Reduktion *N*-Benzyl- β -phenyl-äthylamin nur in sehr mäßiger Ausbeute gewonnen wurde.

Die Verbindung B konnte ohne Schwierigkeit aus β -Phenyl-äthylamin und Benzaldehyd dargestellt werden, hatte aber wegen Fehlens des Vergleichs-Präparates keinen Wert mehr. Auf Versuche zur Gewinnung des Körpers C wurde unter diesen Umständen von vornherein verzichtet.

Es wurde noch eine Reihe von Kondensationen des Phenyl-acetaldehyds mit anderen Basen, wie Äthylamin, Isoamylamin und Anilin, durchgeführt, jedoch verließen sie sämtlich in ähnlich unbefriedigender Weise. Übrigens ist dies keine Besonderheit des genannten Aldehyds, sondern das gleiche geschieht auch bei anderen Aldehyden, wie aus zahlreichen Angaben in der Literatur und eigenen Beobachtungen hervorgeht. In der Dissertation des einen von uns wird Näheres darüber mitgeteilt, auch über vergebliche Versuche, Anilin mit gewissen Ketonen zu kondensieren.

Da das α -Methylderivat des Phenyl-acetaldehyds, der α -Phenyl-propionaldehyd oder Hydratropaldehyd, beständiger als die Stammsubstanz ist, suchten wir nunmehr, ihn für die Herstellung Schiff'scher Basen der gewünschten Art zu verwenden, zumal ein Versuch von Claisen¹⁵⁾ hierzu anregte. Dieser Forscher hatte nämlich aus dem Aldehyd und Ammoniak eine Verbindung erhalten, die er als das Imid von der Formel D auffaßte; jedoch konnte auch die Amin-Formel E in Betracht kommen.



Der Versuch, die Frage auf spektrochemischem Wege zu entscheiden, scheiterte an der Unbeständigkeit des Körpers. Da er über 100° schmilzt, mußte er in einem Lösungsmittel untersucht werden, wozu man das bewährte α -Methyl-naphthalin wählte, jedoch war es wegen der bei Zimmer-Temperatur ungünstigen Löslichkeit der Substanz erforderlich, im Dampf von Alkohol zu arbeiten. Dabei beobachtete man ein ständiges, langsames Wandern der Spektrallinien im Gesichtsfeld, ein Zeichen dafür, daß der Körper sich in irgendeiner Weise veränderte. Aus den in gewissen zeitlichen Abständen erfolgten Beobachtungen ergaben sich $E\Sigma$ -Werte, die darauf hindeuteten, daß die Substanz ursprünglich in der von Claisen angenommenen Form vorlag. Ob die Veränderung in einer Zersetzung bestand oder in einer allmählichen Umlagerung in das Enamin, ließ sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Wir sehen daher von der Mitteilung dieser Zahlen ab.

Mit organischen Basen lieferte der Hydratropaldehyd Gemische verschieden hoch siedender Substanzen. Näher untersucht wurde das mit Isoamylamin entstandene Reaktionsprodukt, aus dem sich durch wiederholte Rektifikation im Vakuum schließlich eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_{21}N$

¹⁵⁾ B. 38, 705 [1905].

isolieren ließ. Die optische Untersuchung erwies von den beiden in Frage kommenden Formeln F und G die erste als richtig, denn das Brechungsvermögen des Körpers war normal, und sein Zerstreuungsvermögen nur so weit erhöht, wie dies bei Benzol-Derivaten regelmäßig der Fall ist. Das 2-Phenyl-propyliden-isoamylamin (Nr. 16) ist danach eine beständige Substanz, die keine Neigung zur Umlagerung zeigt.

Daß die isomere Verbindung G hohe Exaltationen besitzen müßte, wurde noch besonders durch die Untersuchung des Cinnamaryl- oder Styryl-carbaminsäure-äthylesters (Nr. 15) bewiesen. Thiele, der mit Pickard¹⁶⁾ zuerst solche Ester gewann, stellte neben der Formel H auch J zur Wahl¹⁷⁾, da beim Verseifen der Ester Phenyl-acetaldehyd entstand. Die starken Exaltationen lassen jedoch keinen Zweifel darüber, daß diese Substanzen nach dem Schema H gebaut sind.

Eine gewisse Verwandtschaft in der Struktur mit diesen Körpern besitzen die Schiffschen Basen des Zimtaldehyds und ähnlicher Substanzen. Wir haben daher zum Vergleich das Cinnamal-äthylamin (Nr. 14) untersucht und bei ihm tatsächlich hohe Überschüsse des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens gefunden.

Die letztbesprochenen Versuche zeigen, daß die Atomgruppierung $-\text{C}(\text{CH}_2:\text{N.R})$ selbst dann nicht in $-\text{C}(\text{C.NH.R})$ überzugehen braucht, wenn durch diese Verschiebung ein an sich sehr begünstigtes konjugiertes System entstehen könnte. Um so weniger wird dazu Neigung sein, wo dieses Moment fehlt. Man kommt daher zu dem Schluß, daß die Schiffschen Basen zwar unter Umständen in der Enamin-Form reagieren können, jedoch im allgemeinen entsprechend der üblichen Auffassung Aldimide und Ketimide sind.

Nur wenn sich neben der Gruppe $\text{C}(\text{CH}_2:\text{N.R})$ eine Methylen- oder Methenylgruppe mit beweglichem Wasserstoff befindet und gleichzeitig die Möglichkeit zur Bildung eines konjugierten Systems besteht, ändern sich die Verhältnisse, indem an Stelle des Ketimids das Enamin tritt. Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn jene Gruppe mit CO.R oder CO.OR oder CN verbunden ist, d. h. bei den Abkömmlingen der 1,3-Diketone, der β -Ketonsäureester und der α -Cyan-ketone. Phenyl vermag jene Radikale nicht zu ersetzen, da es den Wasserstoff benachbarter Gruppen nicht genügend auflockert. Dies geht schon aus der bekannten Tatsache hervor, daß sich die Glieder der 3 genannten Körpergruppen selbst in schwachem Alkali leicht als Enolate lösen, während Substanzen von der Art des Phenyl-acetaldehyds und des Methyl-benzyl-ketons hierzu nicht imstande sind. Eine gewisse Enolisierungs-Tendenz besitzen natürlich auch diese Verbindungen. Dies zeigen u. a. auch die folgenden beiden Zahlenreihen

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_B - \Sigma_a)$
Methyl-benzyl-keton im Schmelzfluß	+0.15	+0.16	+13%
Methyl-benzyl-keton in Hexan	+0.56	+0.65	+16%

Die enolisierende Wirkung des Hexans macht sich zwar bemerkbar, aber in weit schwächerem Maße als beispielsweise beim Acetessigester. Dem entspricht, daß sich vom Hydratropaldehyd und verwandten Verbindungen echte Schiffsche Basen ableiten. Daß dagegen aus den acylierten Zimt-

¹⁶⁾ A. 309, 196 [1899].

¹⁷⁾ a. a. O., S. 191 Anm. 3.

hydroxamsäuren Cinnametyl-carbaminsäure-ester, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO_2R$, entstehen, bildet keinen Widerspruch dazu, denn in diesem Fall wird das konjugierte System nicht erst durch Verschiebung von Wasserstoff hergestellt, sondern ist bereits im Ausgangsmaterial vorhanden.

Nach dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial lassen sich somit die in dieser Arbeit besprochenen Stickstoffverbindungen in 3 Klassen einteilen, wobei bemerkt sei, daß in den folgenden Formeln R einen beliebigen — aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten — Kohlenwasserstoffrest oder Wasserstoff bedeuten und ferner ein Wasserstoffatom der Methylen- oder Methenylgruppe ersetzt sein kann. Von den Aldehyden und Ketonen $R \cdot CO \cdot CH_2$. Alk leiten sich die echten Schiffsschen Basen ab, die als Aldimide und Ketimide bestehen und nur bei gewissen Umsetzungen sich in der Nebenform der Enamine betätigen. Auch die Abkömmlinge der Verbindungen $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Ar$ sind Schiffssche Basen von der Form $R \cdot C(:N \cdot R') \cdot CH_2 \cdot Ar$, die keine Neigung zur Umlagerung zeigen, aber die auf anderen Wegen erhältlichen Isomeren $R \cdot C(NH \cdot R') : CH \cdot Ar$ sind ebenfalls beständig; hier erscheinen also Imid- und Enamin-Form als gleichberechtigt. Den Gegensatz zur ersten Klasse bilden schließlich die Substanzen, die aus den Körpern $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R'$, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OR'$ und $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ hervorgehen, denn sie sind Enamine, wenn sie auch unter Umständen als Ketimide reagieren können.

Beschreibung der Versuche.

Die meisten der untersuchten Schiffsschen Basen waren bekannt; die Vorschriften, nach denen sie dargestellt wurden, sind den Literatur-Nachweisen in den Fußnoten zu Tabelle II zu entnehmen. Einige Angaben über Siedepunkte und sonstige Konstanten finden sich gleichfalls in den Fußnoten.

Neu sind die folgenden beiden Verbindungen:

N-Isoamyliden-benzylamin, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$: 4.2 g Benzylamin und 3.4 g Isovaleraldehyd wurden in ätherischer Lösung bei Zimmer-Temperatur zusammengegeben. Sobald die rasch beginnende Wasser-Abscheidung nicht mehr zunahm, trocknete man über Pottasche und rektifizierte darauf im Vakuum. Farbloses Öl vom Sdp.₁₁ 112—114°.

0.1750 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 747 mm). — $C_{11}H_{17}N$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.2.

N-[2-Phenyl-propyliden]-isoamylamin, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : N \cdot C_5H_{11}$: Ein Gemisch von 2 g Hydratropaldehyd und 1.2 g Isoamylamin trübe sich bald durch Abscheidung von Wasser, die durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig gemacht wurde. Man nahm darauf in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte mehrfach unter verminderter Druck. Die Substanz ging unter 13 mm Druck bei 138—141° als farbloses Öl über. Die Ausbeute war mäßig, da daneben ein höher siedendes Produkt entstanden war.

0.1612 g Sbst.: 9.9 ccm N (16°, 746 mm). — $C_{14}H_{21}N$. Ber. N 6.9. Gef. N 7.0.

Das spektrochemische Beobachtungsmaterial ist in Tabelle II zusammengestellt.

Ta-

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t ⁰	d ₄ ^t	n _a ^t	n _{He} ^t
	Isobutyraldehyd-anil ¹⁸⁾	C ₉ H ₁₃ C—N=C ₃	147.12	18.5	0.9948	1.56862	1.57514
	Trimethyl-acetaldehyd-anil ¹⁸⁾ ..	C ₁₁ H ₁₅ C—N=C ₃	161.13	20.0	0.9051	1.51027	1.51532
				18.6	0.9107	1.51222	1.51729
				18.6	0.9105	1.51221	1.51729
	Aceton-anil ²⁰⁾	C ₉ H ₁₁ C—N=C ₃	133.10	18.8	1.0110	1.58250	1.59020
	Methyl-isopropenyl-anilin ²⁰⁾ ...	C ₁₀ H ₁₃ N ¹¹ I ₄	147.12	16.4	1.0086	1.58276	1.59064
3	Benzal-benzylamin ²¹⁾	C ₁₄ H ₁₃ C—N=C ₆	195.12	17.3	1.0427	1.59538	1.60247
4	Benzal- α -phenyl-äthylamin ²²⁾ ..	C ₁₅ H ₁₅ C—N=C ₆	209.13	20.5	1.0764	1.57950	1.58612
	α -Phenyl-äthylamin ²³⁾	C ₈ H ₁₁ N ¹ I ₃	121.10	20.8	0.9501	1.51917	1.52369
5	Benzal- β -phenyl-äthylamin ²⁴⁾ ..	C ₁₅ H ₁₅ C—N=C ₆	209.13	20.5	1.0193	1.58006	1.58776
	β -Phenyl-äthylamin ²⁵⁾	C ₈ H ₁₁ N ¹ I ₃	121.10	20.4	0.9639	1.52855	1.53332
6	Benzal-isoamylamin ²⁶⁾	C ₁₂ H ₁₇ C—N=C ₃	175.15	18.5	0.9067	1.51434	1.51953
7	Acetophenon-benzylimid ²⁷⁾ ...	C ₁₂ H ₁₅ C—N=C ₆	209.13	56.7	1.0207	1.57429	1.58062
8	Isoamyliden-benzylamin	C ₁₂ H ₁₇ C—N=C ₃	175.15	17.8	0.9096	1.50237	1.50647
				17.3	0.9105	1.50276	1.50693
11	Benzal- p -anisidin ²⁸⁾	C ₁₄ H ₁₃ O ¹ C—N=C ₆	211.12	78.0	1.0672	1.62161	1.63431
12	p -Anisal-anilin ²⁹⁾	C ₁₄ H ₁₃ O ¹ C—N=C ₆	211.12	77.8	1.0672	1.62585	1.63803
13	Acetophenon-anil ³⁰⁾	C ₁₄ H ₁₃ C—N=C ₆	195.12	56.3	1.0255	1.59677	1.60486
14	Cinnamal-äthylamin ³¹⁾	C ₁₁ H ₁₃ C—N=C ₄	159.12	24.3	0.9532	1.58548	1.59526
15	Styryl-carbaminsäure-äthylester	C ₁₁ H ₁₃ O ¹ O ² N—CO—OR ₄	191.12	100.2	1.0415	1.54006	1.54760
16	α -Phenyl-propyliden-isoamylamin	C ₁₄ H ₂₁ C—N=C ₃	203.18	19.1	0.9041	1.49669	1.50076
	Methyl-benzyl-keton	C ₉ H ₁₀ O ¹ I ₃	134.08	19.9	1.0067	1.51386	1.51842
	dgl. in Hexan ³²⁾ (15.937 %)			20.2	0.7218	1.39811	1.40040

¹⁸⁾ v. Miller, Plöchl u. Lettenmayer, B. 25, 2039 [1892].

¹⁹⁾ Richard, Ann. Chim. Phys. [8] 21, 369 [1910]. — Präparat von Hrn. stud.

Pannwitz.

²⁰⁾ Knoevenagel, B. 54, 1725 [1921].

²¹⁾ Mason u. Winder, Journ. chem. Soc. London 65, 191 [1894]. — Sdp.₁₀ 170°.

²²⁾ Kann u. Tafel, B. 27, 2308 [1894]. Sdp.₁₄ 170°. — Die Angabe der Autoren: Sdp.₁₄ 273—275° beruht offenbar auf einem Druckfehler.

²³⁾ Mohr, Journ. prakt. Chem. [2] 71, 317 [1905]. — EΣ_a = +0.01, EΣ_D = +0.02, E(Σ_B-Σ_a) = +5 %, E(Σ_T-Σ_a) = +8 %.

²⁴⁾ Decker u. Becker, A. 395, 366 [1913]. — Sdp.₁₃ 177—179°.

²⁵⁾ Johnson u. Guest, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 346 [1909]. — EΣ_a = +0.02, EΣ_D = +0.04, E(Σ_B-Σ_a) = +9 %, E(Σ_T-Σ_a) = +11 %.

²⁶⁾ Schiff, A. 140, 93 [1866]. Der Autor gibt keinen Siedepunkt an. Giua u. Petronio, Journ. prakt. Chem. [2] 110, 308 [1925], fanden Sdp.₇₄₈ 244—245°, wir Sdp.₁₂ 114—115°.

²⁷⁾ Reddelien, B. 58, 338 [1920].

²⁸⁾ v. Miller u. Plöchl, B. 31, 2706 [1898].

²⁹⁾ Knoevenagel, B. 31, 2606 [1898].

³⁰⁾ Reddelien, A. 888, 173, 185 [1912].

³¹⁾ Andree, B. 35, 424 [1902]. — Sdp.₁₃ 133—134°.

³²⁾ Konstanten des Hexans: d₄^{20.2} = 0.6863; n_a = 1.38366, n_{He} = 1.38560, n_B = 1.39036 bei 20.2°.

belle II.

n_{β}^t	n_{γ}^t	M_{α}		$M_{H\alpha}$		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		$M_{\gamma}-M_{\alpha}$		EM_x	EM_D	$E(M_{\beta}-M_x)$	$E(M_{\gamma}-M_{\alpha})$	N
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1.59145	—	47.42	48.42	47.78	48.88	1.12	1.59	1.79	—	+1.00	+1.10	+0.47	—	
1.52818	1.54486	52.02	53.27	52.40	53.71	1.19	1.56	1.91	3.00	+1.25	+1.31	+0.37	+1.09	
1.53025	—	—	53.11	—	53.55	—	1.57	—	—	+1.09	+1.15	+0.38	—	
1.53027	—	—	53.12	—	53.55	—	1.57	—	—	+1.10	+1.15	+0.38	—	
1.61097	—	42.82	43.97	43.16	44.44	1.05	1.73	1.68	—	+1.15	+1.28	+0.68	—	
1.61156	—	47.88	48.73	48.25	49.27	1.23	1.95	1.93	—	+0.85	+1.02	+0.72	—	
1.62063	1.63721	62.13	63.62	62.65	64.23	1.63	2.17	2.62	3.57	+1.49	+1.58	+0.54	+0.95	3
1.60291	1.61812	66.72	68.43	67.27	69.06	1.70	2.24	2.73	3.67	+1.71	+1.79	+0.54	+0.94	4
1.53483	1.54465	38.69	38.70	38.96	38.98	0.92	0.97	1.46	1.58	+0.01	+0.02	+0.05	+0.12	
1.60461	1.61995	66.72	68.37	67.27	69.03	1.70	2.26	2.73	3.70	+1.65	+1.76	+0.56	+0.97	5
1.54496	1.55522	38.69	38.72	38.96	39.01	0.92	1.00	1.46	1.62	+0.03	+0.05	+0.08	+0.16	
1.53259	1.54447	56.61	58.19	57.01	58.68	1.26	1.72	2.02	2.84	+1.58	+1.67	+0.46	+0.82	6
1.59645	—	66.72	67.64	67.27	68.25	1.70	2.12	2.73	—	+0.92	+0.98	+0.42	—	7
1.51678	1.52553	56.61	56.86	57.01	57.25	1.26	1.37	2.02	2.20	+0.25	+0.24	+0.11	+0.18	8
1.51719	1.52603	—	56.84	—	57.24	—	1.38	—	2.21	+0.23	+0.23	+0.12	+0.19	
1.67118	—	63.77	69.64	64.29	70.77	1.64	4.37	2.64	—	+5.87	+6.48	+2.73	—	11
1.67101	—	63.77	70.02	64.29	71.10	1.64	3.97	2.64	—	+6.25	+6.81	+2.33	—	12
1.62637	—	62.13	64.81	62.65	65.52	1.63	2.57	2.62	—	+2.68	+2.87	+0.94	—	13
1.62133	—	51.52	55.99	51.93	56.75	1.28	2.76	2.05	—	+4.47	+4.82	+1.48	—	14
1.56726	—	53.62	57.58	54.00	58.25	1.24	2.39	1.97	—	+3.96	+4.25	+1.15	—	15
1.51087	—	65.81	65.73	66.25	66.18	1.40	1.58	2.25	—	-0.08	-0.07	+0.18	—	16
1.52983	—	39.89	40.09	40.17	40.39	0.92	1.04	1.48	—	+0.20	+0.22	+0.12	—	
1.40583	—	—	40.64	—	41.04	—	1.07	—	—	+0.75	+0.87	+0.15	—	

17. K. v. Auwers und H. Wunderling:

Über die Isomerie der Kondensationsprodukte von Benzylamin mit Acetessigester und der Acylierungsprodukte des β -Amino-croton-säure-esters.

(Eingegangen am 4. November 1931.)

I. Isomerie der Kondensationsprodukte von Benzylamin mit Acetessigester.

Nach den Angaben von Möhlau¹⁾ erhält man aus den genannten Substanzen bei Temperaturen unter 0° eine Verbindung vom Schmp. 79° bis 80° ²⁾. Bringt man aber die Komponenten bei Zimmer-Temperatur zusammen, so entsteht unter lebhafter Wärme-Entwicklung ein Isomeres, das bereits bei $21-21.5^{\circ}$ schmilzt. Die hochschmelzende α -Form geht durch Erhitzen in die niedrigschmelzende β -Form über, die sich ihrerseits bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die α -Form zurückverwandelt.

1) B. 27, 3376 [1894].

2) Der wahre Schmelzpunkt der Verbindung liegt nach Rügheimer, B. 50, 396 [1917], in der Gegend von 90° . Man erhält ihn, wenn man die Probe nicht langsam erhitzt, sondern von vornherein in ein 75° warmes Bad bringt.