

Schmelzpunkt bei 165—167° gefunden wurde. Burns gibt 164° an; daß der Körper sich leicht in verd. Laugen löst, scheint Burns nicht beobachtet zu haben.

0.0547 g Sbst.: 6.55 ccm N (21°, 748 mm). — C₁₁H₁₀O₂N₂. Ber. N 13.7. Gef. N 13.7.

Das *p*-Nitro-benzal-Derivat des Amins bildete sich leicht, als man eine alkohol. Lösung gleicher Gewichtsteile der Komponenten auf dem Wasserbade erwärme. Schon nach wenigen Minuten begannen sich Krystalle abzuscheiden; weitere Mengen wurden aus dem Filtrat gewonnen. Feine, gelbe Nadeln aus Benzol. Schmp. 211—212°. In den meisten organischen Mitteln schwer löslich.

0.03363 g Sbst.: 4.3 ccm N (22°, 747 mm). — C₁₆H₁₁O₃N₃. Ber. N 14.3. Gef. N 14.5.

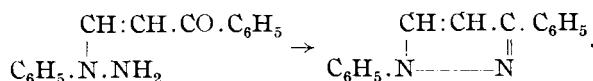
Marburg, Chemisches Institut.

122. K. v. Auwers und H. Wunderling: Notiz über Kondensationsprodukte von Oxymethylen-acetophenon mit Basen.

(Eingegangen am 8. März 1934.)

In der voranstehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß bei der Bildung der Claisenschen „Sesqui-oxime“ 1 Mol. Hydroxylamin mit den Hydroxylgruppen von 2 Mol. eines Oxymethylen-ketons zu reagieren vermag. Ein Gegenstück dazu bildet die Einwirkung von Ammoniak auf diese Substanzen. Aus Oxymethylen-acetophenon und Ammoniak erhielten Claisen und L. Fischer¹⁾ eine „Ammoniak-Verbindung“, für die Fischer in seiner Dissertation²⁾ die Formel (C₆H₅.CO.CH:CH)₂NH in Erwägung zog, doch hat Claisen wohl Bedenken getragen, sie ohne weiteres als richtig anzusehen. Den fehlenden Beweis erbrachten erst weit später Benary und Psille³⁾, indem sie den Körper durch Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade in Ammoniak und 2 Mol. 1.3-Diphenylpyrazol (Schmp. 85°) überführten.

Über den Mechanismus dieser Spaltung äußern sich die genannten Autoren nicht. Man könnte denken, daß sich das Phenyl-hydrazin zunächst mit der Carbonylgruppe kondensiert, doch würde dann nur eine wenig wahrscheinliche Folge von Reaktionen zum 1.3-Diphenyl-pyrazol führen; auch ist das Carbonyl durch das benachbarte Phenyl bis zu einem gewissen Grade geschützt. Seitdem man weiß, daß Hydrazine von der Form NH₂.NH.R nicht nur mit der unsubstituierten, sondern auch mit der substituierten Molekülhälfte angreifen können⁴⁾, ist eine einfache Deutung des Vorgangs möglich. Das Phenyl-hydrazin zerreißt direkt die von der Iminogruppe ausgehenden Bindungen, indem es sich mit seiner Phenyl-amino-Gruppe an die benachbarten Kohlenstoffatome anlageret. So entsteht ein Phenylhydrazid, das durch Abspaltung vom Wasser ohne weiteres in das 1.3-Diphenyl-pyrazol übergehen kann:



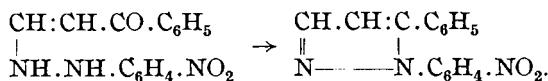
¹⁾ B. 21, 1138 [1888].

²⁾ München 1890, S. 19.

³⁾ B. 57, 828 [1924].

⁴⁾ Auwers u. H. Mauss, A. 432, 182 [1927].

Daß diese Erklärung zutrifft, beweisen Versuche über das Verhalten der „Ammoniak-Verbindung“ gegen *p*-Nitrophenyl-hydrazin. Dieses Hydrazin vermag, sowohl als freie Base wie als salzaures Salz, das disubstituierte Amin schon in der Kälte abzubauen. Als Hauptprodukt erhält man dabei ein einfaches nitriertes Diphenyl-pyrazol, das sich jedoch nicht vom 1.3-, sondern vom 1.5-Derivat ableitet. Wie seinerzeit gezeigt wurde, reagiert nämlich das Nitrophenyl-hydrazin im Gegensatz zur Stammsubstanz nur mit der Aminogruppe. Die Spaltung führt daher zu einem Hydrazin, das durch Verlust von Wasser zum 1-[*p*-Nitro-phenyl]-5-phenyl-pyrazol⁵) vom Schmp. 116—118° wird:



Die Identität wurde durch Mischproben mit der Verbindung selber und ihrem 4-Brom-Derivat festgestellt.

In dem Amin haften also die Radikale ähnlich lose am Stickstoff wie in den „Sesqui-oximen“, jedoch wird das Amin durch starke alkohol. Lauge erst beim Erwärmen abgebaut.

Die besprochene Spaltung der „Ammoniak-Verbindung“ ist ein weiterer Beweis für die Konstitution des Körpers, der insofern erwünscht war, als die chemischen Eigenschaften der Verbindung z. T. Zweifel an der Richtigkeit der Formulierung erwecken könnten. So wird die Substanz z. B. in einer mit etwas Soda versetzten acetonisch-wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat in der Kälte kaum angegriffen; erst beim Ansäuern verschwindet die rote Farbe sofort. Dies ist jedoch keine Eigentümlichkeit des Amins, sondern Enamine, beispielsweise der β -Amino-crotonsäure-ester, verhalten sich ebenso. Dabei macht es keinen Unterschied, ob das betreffende Amin primär, sekundär oder tertiär ist, denn auch die Kondensationsprodukte des Oxymethylen-acetophenons mit Anilin, Methyl-anilin und Dimethylamin entfärben Permanganat nur in saurer Lösung sofort. Dagegen wird merkwürdigerweise die Acetyl-Verbindung des Anilids in alkalischer Lösung von Permanganat ebenso leicht angegriffen wie in saurer.

Nach diesen Beobachtungen scheint es, daß jede endständige basische Gruppe den ungesättigten Charakter dieser Verbindungen bis zu einem gewissen Grade verschleiert, diese Fähigkeit aber verliert, sobald ihre Basizität durch Salzbildung oder Einführung eines Säure-Restes ganz oder zum größten Teil aufgehoben wird. Gegen Brom erweisen sich diese Körper dagegen als ungesättigt, denn in Chloroform nehmen sie alle sofort dieses Halogenen auf.

Auffallend ist ferner die Indifferenz der Iminogruppe im Ammoniak-Derivat, denn man kann den Körper stundenlang mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzen oder mit Essigsäure-anhydrid — auch unter Zusatz von Natriumacetat — kochen, ohne daß er sich verändert. Das zum Vergleich untersuchte Anilid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CH:CH.NH.C}_6\text{H}_5$, läßt sich dagegen ohne Schwierigkeit acetylieren.

Einiges Interesse bietet schließlich noch die folgende kleine Tabelle, in der die spezif. Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungs-

⁵⁾ Auwers u. H. Mauss, a. a. O., S. 191, 204.

vermögens dieses Anilids und einiger verwandter Verbindungen zusammengestellt sind.

		$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_3 - \Sigma_2)$
1.	$C_6H_5.CO.CH:C(CH_3).NH.C_6H_5$ in Methyl-naphthalin	+3.78	+4.25	+321%
2.	$C_6H_5.CO.CH:CH.NH.C_6H_5$ „ Chinolin	+4.41	+5.05	+453%
	$C_6H_5.CO.CH:CH.NH.C_6H_5$ „ „	+4.64	+5.36	+466%
3.	$C_6H_5.CO.CH:CH.N(CH_3).C_6H_5$ „ „	+3.52	+4.07	+301%
4.	$C_6H_5.CO.CH:CH.N(CH_3)_2$ „ „	+3.75	+4.30	+263%

Schon die früher untersuchten Enamin-Ketone zeichneten sich durch die ungewöhnliche Höhe ihrer Exaltationen aus⁶⁾. An der Spitze stand das Anilin-Derivat des Benzoyl-acetons, dessen $E\Sigma$ -Werte hier noch einmal wiedergegeben werden (Nr. 1). Es wird jedoch in dieser Beziehung noch übertroffen vom Anilid des Oxymethylen-acetophenons (Nr. 2), das eine der stärkst exaltierten Substanzen ist, die man bisher kennen gelernt hat. Der Grund für diese weitere Steigerung der Überschüsse liegt darin, daß im Molekül dieser Verbindung das die Konjugation „störende“ Methyl des höheren Homologen fehlt. Bemerkenswert ist, daß das Methyl-anilid des Oxymethylen-acetophenons (Nr. 3) nur etwa gleich hohe Exaltationen besitzt wie das Anilid des Benzoyl-acetons; das an Stickstoff gebundene Methyl wirkt also ebenso wie das am Kohlenstoff haftende. Auch der letzte Körper der Tabelle, das Dimethylamid des Oxymethylen-acetophenons hat ähnliche Exaltationen. Ihm fehlt zwar die erwähnte Störung, andererseits ist aber auch der zweite Benzolkern mit seinen, das konjugierte System verlängernden Doppelbindungen nicht vorhanden.

Beschreibung der Versuche.

Die von Benary und Psille als Bis-[β -benzoyl-vinyl]-amin bezeichnete Ammoniak-Verbindung, wurde nach Vorschrift jener Autoren dargestellt. Die Ausbeute — 25% — entsprach ihrer Angabe; der Schmelzpunkt wurde bei 218—219° gefunden (Claisen und Fischer: 219—220°).

Eine Lösung von 1 g Amin und 1.6 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in Eisessig erwärmte man einige Zeit auf dem Wasserbade und ließ sie dann im Vakuum über Kalk eindunsten. Der rötlich gefärbte, feste Rückstand wurde mehrfach aus Methylalkohol umkristallisiert. So erhielt man schließlich lachsfarbige, glänzende, flache Krystallchen, die bei 116—118° schmolzen. Ein Gemisch mit reinem, farblosem 1-[*p*-Nitro-phenyl]-5-phenyl-pyrazol vom Schmp. 117—118°, das von früheren Untersuchungen her vorhanden war, schmolz bei der gleichen Temperatur⁷⁾.

0.0391 g Sbst.: 5.4 ccm N (23°, 747 mm). — $C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.7. Gef. N 15.7.

⁶⁾ Auwers u. Susemihl, B. **63**, 1079 [1930].

⁷⁾ Als 1-[*p*-Nitro-phenyl]-3,5-diphenyl-pyrazolin wurde von Auwers u. Kreuder (B. **58**, 1986 [1925]) eine Substanz vom Schmp. 177—177.5° beschrieben, die sie durch längeres Kochen von Benzal-acetophenon mit salzaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin in Alkohol erhalten hatten. Identisch mit dieser Verbindung ist vermutlich ein Körper vom Schmp. 175—176°, den Knorr u. Laubmann (B. **21**, 1211 [1888]) unter bestimmten Bedingungen aus 1,3,5-Triphenyl-pyrazolin und salpetriger Säure gewannen. Da namentlich nach letzterer Darstellungweise die Verbindung statt eines Pyrazolins ein Pyrazol sein konnte, kondensierte man zur Gewinnung eines Vergleichs-Präparates

Ließ man eisessigsäure Lösungen von Amin und freiem oder salzaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin ohne vorhergehendes Erwärmen ein-dunsten, so bestand der rot gefärbte, krystallinische Rückstand aus einem Gemisch des eben erwähnten Pyrazols und des bei 156—157° schmelzenden Hydrazids $C_6H_5.CO.CH:CH.NH.NH.C_6H_4.NO_2$ ⁸⁾.

Proben beider Präparate wurden in Eisessig mit der äquimolekularen Menge Brom versetzt. Die durch Wasser ausgefällten Niederschläge krystallisierte man aus Alkohol um. In beiden Fällen erhielt man glasglänzende, kleine Nadeln, die im einen Fall schwach gelblich gefärbt, im anderen farblos waren. Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt lagen bei 158—158.5°. Der Körper ist das 1-[*p*-Nitro-phenyl]-4-brom-5-phenyl-pyrazol.

0.0313 g Sbst.: 3.40 ccm N (23°, 743 mm). — $C_{15}H_{10}O_2N_3Br$. Ber. N 12.2. Gef. N 12.3.

Das nach Claisen und L. Fischer⁹⁾ dargestellte Anilid des Oxymethylen-acetophenons (Schmp. 140°) wurde einige Zeit mit Essigsäure-anhydrid gekocht. Über Nacht hatte sich ein Teil des Acetyl-Derivates in Prismen abgeschieden; der Rest wurde durch Eindunsten im Vakuum und Verreiben des Rückstandes mit Sodalösung gewonnen. Derbe, breite, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 157°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, mäßig in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Methylalkohol. Entfärbt Brom, desgleichen Kaliumpermanganat sowohl in alkalischer, wie in saurer Lösung. Wird durch kurzes Erwärmen mit alkohol. Lauge in das Anilid zurückverwandelt.

0.0304 g Sbst.: 1.45 ccm N (19°, 742 mm). — $C_{17}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.3. Gef. N 5.4.

Zur Darstellung des Dimethylamin-Derivates, $C_6H_5.CO.CH:CH.N(CH_3)_2$, gab man zu einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes vom Oxymethylen-acetophenon salzaures Dimethylamin im Überschuß. Es schied sich bald ein Öl ab, das nach wenigen Minuten erstarrte. Aus Benzin (Sdp. 80—90°) lange, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 92°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich. Entfärbt nur in saurer Lösung Permanganat rasch.

0.04674 g Sbst.: 3.3 ccm N (23°, 753 mm). — $C_{11}H_{13}ON$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.1.

Spektrochemisches Beobachtungsmaterial.

Konstanten der Lösungsmittel:

	t	d_4^t	n_a^t	n_{He}^t	n_{β}^t
α -Methyl-naphthalin	23.9°	1.0159	1.60651	1.61520	1.63650
Chinolin	22.9°	1.0914	1.61647	1.62542	1.64778
„	22.4°	1.0919	1.61685	1.62558	1.64795
„	23.8°	1.0907	1.61622	1.62495	1.64723

Dibenzoyl-methan in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit salzaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin. Das so erhaltene 1-[*p*-Nitro-phenyl]-3,5-diphenyl-pyrazol erwies sich als gänzlich verschieden von dem Pyrazolin, denn der Körper schmilzt bereits bei 121—122°. Flache, glänzende Nadeln oder derbe, kleine Krystallchen aus Methylalkohol oder Benzin. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther.

3.75 mg Sbst.: 0.402 ccm N (19°, 745 mm) — $C_{21}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 12.3. Gef. N 12.3.

⁸⁾ Auwers u. H. Mauss, a. a. O., S. 204. ⁹⁾ B. 20, 2192 [1887].

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t^0	d_4^t
2	Anilid in α -Methyl-naphthalin	$C_{15}H_{13}O''N^{II} \text{---} \overset{\text{7}}{\text{H}}$	223.12	7.707 23.9	1.0251	
	Anilid in Chinolin			8.603 22.9	1.0955	
3	Methyl-anilid ¹⁰⁾ in Chinolin	$C_{16}H_{15}O''N^{III} \text{---} \overset{\text{7}}{\text{H}}$	237.13	17.286 22.4	1.0986	
4	Dimethyl-amid in Chinolin	$C_{11}H_{13}O''N^{III} \text{---} \overset{\text{4}}{\text{H}}$	175.11	12.927 23.8	1.0883	

Nr.	n_a^t	n_{He}^t	n_β^t	M_α Ber. Gef.	M_D Ber. Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber. Gef.	EM_a	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$
2	1.61401 1.62371	1.64993 1.66319	66.86 76.69	67.41 78.67	1.78 9.84	+9.83 +11.26	+11.26 +8.06		
	1.62468 1.63496		77.22 79.36		10.07 10.07	+10.36 +11.95	+11.95 +8.29		
3	1.62894 1.63965	1.66880 71.79	80.13 72.37	82.02 1.89	7.58 7.58	+8.34 +9.65	+9.65 +5.69		
4	1.61973 1.62978	1.65537 52.48	59.05 52.88	60.41 1.31	4.76 4.76	+6.57 +7.53	+7.53 +3.45		

Marburg, Chemisches Institut.

123. O. Lutz: Monosubstituierte Fettamine und Halogen-bernsteinsäuren.

[Aus d. Laborat. für Mediziner u. Vet.-Mediziner d. Lettländ. Universität zu Riga.)
(Eingegangen am 5. März 1934.)

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf optisch aktive Halogen-bernsteinsäuren bildet sich der Hauptmenge nach aktive Malamidsäure, unter besonderen Verhältnissen in kleiner Menge aktive Asparaginsäure¹⁾ und mehr oder weniger Fumarsäure, je nach den Temperatur- und Konzentrations-Verhältnissen. Nimmt man an Stelle von Ammoniak Fettamine, so stößt man auf Schwierigkeiten bei der Trennung und Reindarstellung der entstehenden Verbindungen. Auch ergeben sich Hindernisse bei der Beurteilung der Konfiguration der entstehenden Produkte, wenn man von optisch aktivem Material ausgeht. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, eine experimentelle Lösung der obenstehenden Fragen zu geben.

Ebenso wie sich bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf *l*-Halogen-bernsteinsäure zunächst *d*-Äpfelsäure-lacton bildet und weiter, bei Überschuß an Alkali, *d*-Äpfelsäure²⁾, so darf man sich die Einwirkung von Ammoniak oder primären Fettaminen, wie folgt, denken:

¹⁰⁾ Claisen u. L. Fischer, B. **21**, 1137 [1888].

¹⁾ E. Fischer u. Raske, B. **40**, 1053 [1907]; O. Lutz, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1496 [1909]; Inaug.-Dissert., Rostock 1899, S. 9.

²⁾ Bror Holmberg, B. **45**, 1713 [1912], Journ. prakt. Chem. [2] **87**, 477ff. [1913], 88, 572ff. [1913]. — O. Lutz, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1586—1587 [1909]. — H. Johansson, Ztschr. physikal. Chem. **79**, 621 [1912], **81**, 573 [1913]; Arne Ölander, Ztschr. physikal. Chem. (A) **144**, 49, 73, 131 [1929].