

Licht nicht. Wir haben dann auch die Absorptions-Spektren des Harmins, Harmalins und Peganins im Ultraviolett untersucht⁴⁾ (s. die Figuren).

Der Mangel an Ausgangs-Pflanzenstoff nötigte uns, die Erforschung des Peganins zeitweilig aufzugeben. Nachdem wir im Jahre 1934—1935 beträchtliche Mengen dieses Alkaloids dargestellt hatten, konnten wir folgende weitere Daten erhalten:

2.720, 3.337, 5.127 mg Sbst.: 7.068, 8.614, 13.305 mg CO₂, 1.640, 1.911, 2.808 mg H₂O. — 3.109 mg Sbst.: 0.415 ccm N (24°, 748 mm).

C₁₁H₁₂ON₂. Ber. C 70.21, H 6.38, N 14.89.

Gef. „, 70.86, 70.39, 70.77, „, 6.69, 6.33, 6.21, „, 15.1.

Die Base schmilzt nach Sublimation im Hochvakuum bei 212°, das wasserfreie Chlorhydrat bei 206—207°. Der Schmp. des Pikrats ist 211°, des Chloraurats 132°.

Drehung der Base in Chloroform: $[\alpha]_D^{24} = -211.00$ (c = 1.74).

Wir haben also schon 1932 aus den Blüten und Stengeln von *Peganum Harmala* L. ein optisch aktives Alkaloid erhalten, das wir Peganin genannt haben, und das nach seiner Formel, dem Schmelzpunkt der Base und des Chlorhydrats den Angaben von E. Späth über sein Peganin entspricht, sich aber von letzterem durch optische Aktivität unterscheidet. Dieses von uns erhaltene Alkaloid scheint mit dem *l*-Peganin, das von E. Späth aus *Adhatoda Vasica* Nees⁵⁾ erhalten wurde, identisch zu sein.

370. G. W. Tschelinzew und B. M. Dubinin: Amid-Kondensationen, II. Mitteil.: Umwandlungen des Acetessigsäure-diphenylamids.

[Aus d. „Lasyn“-Laborat. d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R. für Erforsch. u. Synth. pflanzl. u. tier. Stoffe.]

(Eingegangen am 11. Juli 1936.)

Das Acetessigsäure-diphenylamid ist von G. W. Tschelinzew und E. D. Ossetrowa¹⁾ nach dem neuen Verfahren der Amid-Kondensationen dargestellt worden. Alkyl-amide der Acetessigsäure sind schwer zugänglich. Aromatische Amide, Acetoacetyl-anilid, Acetoacetyl-toluidide und Acetoacetyl-naphthylamid, die von Knorr²⁾ durch Erhitzen von Acetessigestern mit den aromatischen Aminen dargestellt worden sind, konnten für C-Alkylierung und -Acylierung nicht verwendet werden, da sie am Stickstoff bewegliche Wasserstoffatome enthalten. Unser Versuch, das Acetoacetyl-diphenylamid nach Knorr darzustellen, blieb erfolglos: bei anhaltendem Erwärmen von Acetessigestern mit Diphenylamin blieb dieses unverändert.

⁴⁾ Die spektrographischen Aufnahmen wurden von P. L. Grinberg im Laborat. d. Hrn. Prof. Dr. N. A. Waljaschko ausgeführt, dem wir hier dafür unseren Dank aussprechen.

⁵⁾ B. **69**, 384 [1936].

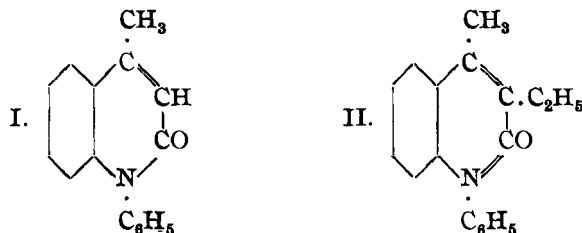
¹⁾ B. **69**, 374 [1936].

²⁾ B. **16**, 2593 [1883]; **17**, 540, 2870 [1884]; A. **236**, 75 [1886]; **245**, 360 [1888].

Das nunmehr nach dem Amid-Kondensations-Verfahren leicht zugängliche Acetessigsäure-diphenylamid ist von großem Interesse als Ausgangsmaterial für mannigfaltige, den Acetessigester-Kondensationen entsprechende Synthesen. Unsere ersten Versuche zeigten, daß das Acetessigsäure-diphenylamid in Form seines Natrium-Derivates mit Alkyl-, Aryl- und Acyl-Halogeniden unter Bildung von C-Substitutions-Produkten reagiert. Mit Äthyljodid gibt es α -Äthyl-acetessigsäure-diphenylamid, mit Benzylchlorid α -Benzyl-acetessigsäure-diphenylamid, mit Acetylchlorid Diacetyllessigsäure-diphenylamid. Mit Phenylhydrazin bildet das Acetessigsäure-diphenylamid ein Phenylhydrazon, das beim Kochen in Xylol unter Ringschluß Phenyl-methyl-pyrazolon liefert.

Von Knorr²⁾ ist gezeigt worden, daß die Acetessigsäure-amide bei der Einwirkung von Schwefel-, Phosphor- oder Salzsäure unter Ringschluß Chinolin-Derivate ergeben.

Beim Lösen in konz. Schwefelsäure schließen sich Acetessigsäure-diphenylamid zu γ -Methyl-*N*-phenyl- α -chinolon (I), Äthyl-acetessigsäure-diphenylamid zu β -Äthyl- γ -methyl-*N*-phenyl- α -chinolon (II), Benzyl-acetessigsäure-diphenylamid anscheinend zu β -Benzyl- γ -methyl-*N*-phenyl- α -chinolon; das Diacetyl-essigsäure-diphenylamid liefert unter Ringschluß und Acetyl-Abspaltung das mit dem erstgenannten Produkt identische γ -Methyl-*N*-phenyl- α -chinolon. Auf diese Weise steht jetzt der Weg zur Darstellung der bisher unzugänglichen *N*-phenylierten Chinolin-Systeme offen.



Beschreibung der Versuche.

1) Acetessigsäure-diphenylamid.

Das Natrium-Derivat wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren dargestellt. Dabei wurden aus 383 g Diphenyl-acetamid 233 g Rohprodukt erhalten. Beim Zersetzen von 100 g des Natrium-Derivats mit Essigsäure wurden 72 g rohes bzw. 56 g reines, aus Äther umkrystallisiertes Acetessigsäure-diphenylamid (Schmp. 86—87°) gewonnen. Dies entsprach einer 56-proz. Ausbeute an reinem Acetessigsäure-diphenylamid, ber. auf Diphenyl-acetamid.

Nach 8-stdg. Erhitzen von 13 g Acetessigester mit 16.9 g Diphenylamin auf 150° wurde unverändertes Diphenylamin erhalten.

2) *N*-Phenyl-lepidon.

7 g fein zerriebenes Acetessigsäure-diphenylamid wurden in kleinen Portionen in 25 ccm Schwefelsäure (d 1.84) eingetragen. Am folgenden Tag

rdie die klare Lösung auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene Öl krystallisierte sch. Die Krystalle wurden 2-mal aus Äther umgelöst: gut ausgebildete, große Würfel von schwach grauer Farbe; Schmp. 134—135°. Ausbeute fast quantitativ. Die Substanz löste sich ziemlich gut in Alkohol und Benzol, schlecht in kaltem Äther.

0.1066 g Sbst.: 0.3198 g CO₂, 0.0551 g H₂O. — 0.1336, 0.1413 g Sbst.: 7.40 ccm N (17°, 759 mm), 7.69 ccm N (19°, 757 mm).

C₁₆H₁₃ON. Ber. C 81.90, H 5.78, N 5.97.

Gef. „ 81.82, „ 5.78, „ 6.38, 6.22.

3) Phenylhydrazon des Acetessigsäure-diphenylamids und Phenyl-methyl-pyrazolon.

Die Lösung von 3 g Acetessigsäure-diphenylamid in 75 ccm Äther wurde mit 1.28 g Phenylhydrazin in 10 ccm Äther unter Eiskühlung versetzt. Am folgenden Tage krystallisierte ein Teil des Rückstandes nach Abdestillieren fast des gesamten Äthers. Die Krystalle wurden aus Alkohol umgelöst: große, flache Nadeln, Schmp. 171—172°. Die Substanz gilbt allmählich am Licht.

0.1340 g Sbst.: 14.71 ccm N (19°, 755 mm).

C₂₂H₂₁ON₃. Ber. N 12.24. Gef. N 12.46.

Die Lösung von 1 g Acetessigsäure-diphenylamid-phenylhydrazon in 15 ccm Xylol wurde 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Xylol wurde im Vakuum fast vollständig abdestilliert, der Rückstand krystallisierte zum Teil. Die Krystalle wurden vom Öl getrennt und aus Alkohol umgelöst. Sie schmolzen bei 127° und zeigten keine Depression mit auf gewöhnlichem Wege aus Acetessigester erhaltenem Phenyl-methyl-pyrazolon.

4) α-Äthyl-acetessigsäure-diphenylamid.

2.73 g Natrium und 30 g Acetessigsäure-diphenylamid wurden in je 100 ccm absol. Alkohol gelöst, die heißen Lösungen vereinigt und im Laufe von 2 Stdn. unter Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler allmählich 25 g Äthyljodid zugefügt. Es wurde so lange erhitzt, als ein angefeuchtetes Lackmuspapier noch alkalische Reaktion zeigte (9 Stdn.). Die Lösung blieb dauernd klar, Ausscheidung von Natriumjodid fand nicht statt. Nach Abdestillieren des Alkohols und des überschüssigen Äthyljodids wurde der Rückstand in Wasser gegossen. Das abgeschiedene Öl krystallisierte beim Aufbewahren. Die Ausbeute an aus Äther umgelösten farblosen, flachen Nadeln betrug 19.0 g. Schmp. 70—71°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther bei 0°.

0.1360, 0.1058 g Sbst.: 0.3836, 0.2976 g CO₂, 0.0836, 0.0656 g H₂O. — 0.1608 g Sbst.: 7.20 ccm N (14°, 752 mm).

C₁₈H₁₉O₂N. Ber. C 76.87, H 6.76, N 4.98.

Gef. „ 76.93, 76.71, „ 6.88, 6.94, „ 5.19.

5) N-Phenyl-β-äthyl-lepidon.

3 g α-Äthyl-acetessigsäure-diphenylamid wurden allmählich in 20 ccm Schwefelsäure (d 1.84) eingetragen. Am folgenden Tage wurde die klare, etwas gelb gewordene Lösung auf Eis gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und 2-mal

aus Äther umgelöst: schneeweiße, seidenartige Nadeln. Schmp. 116—1 Ausbeute 1.7 g.

0.1144 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.1510, 0.1174 g Sbst.: 7.34 ccm (18°, 755.6 mm), 5.86 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₈H₁₇ON. Ber. C 82.13, H 6.46, N 5.32.

Gef. „ 82.01, „ 6.57, „ 5.57, 5.67.

6) α -Benzyl-acetessigsäure-diphenylamid und Ringschluß.

Die Lösung von 16.2 g Acetessigsäure-diphenylamid in 50 ccm absol. Alkohol wurde mit der heißen Lösung von 1.47 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol gemischt, auf dem Wasserbade unter Rückfluß allmählich mit 8.2 g HCl-freiem Benzylchlorid versetzt und 6 Stdn. erhitzt. Beim Ausgießen in Wasser schied sich ein Öl ab, das am nächsten Tage zum Teil krystallisierte. Die Krystalle wurden aus Äther umgelöst: gut ausgebildete, farblose Tafeln. Schmp. 108—109°. Ausbeute 5.3 g.

0.1508, 0.1528 g Sbst.: 5.60 ccm N (18°, 760 mm), 5.66 ccm N (21°, 760 mm).

C₂₃H₂₁O₂N. Ber. N 4.08. Gef. N 4.26, 4.19.

2 g der Substanz wurden in 15 ccm Schwefelsäure (*d* 1.84) gelöst. Am folgenden Tag wurde die Lösung auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene Öl krystallisierte nach 1 Mon. langem Aufbewahren nicht.

7) Diacetylessigsäure-diphenylamid und Ringschluß.

In die Lösung von 20.4 g Acetessigsäure-diphenylamid in 400 ccm absol. Äther wurden 1.85 g Natrium-Draht eingetragen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückfluß löste sich das Natrium anfangs rasch unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung eines in Äther unlöslichen Natriumsalzes, das das weitere Lösen des Natriums erschwerte. Nach 7-stdg. Erhitzen war das Natrium fast völlig gelöst. Zum eisgeköhlten Gemisch wurden unter Schütteln 10 ccm HCl-freies Acetylchlorid in 30 ccm absol. Äther mittels eines Tropftrichters hinzugefügt. Am folgenden Tag wurde das ausgeschiedene Natriumchlorid abfiltriert und der Äther aus dem Filtrat fast ganz abdestilliert. Aus dem Rückstand schieden sich allmählich 6.2 g Krystalle ab. Farblose Tafeln (durch Umlösen aus Äther). Schmp. 123—124°.

0.1532 g Sbst.: 6.26 ccm N (15°, 758 mm).

C₁₈H₁₇O₃N. Ber. N 4.74. Gef. N 4.76.

3 g der Substanz wurden allmählich in 20 ccm Schwefelsäure (*d* 1.84) eingetragen. Am folgenden Tag wurde die Lösung auf Eis gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde aus Äther umkrystallisiert: große, würfelförmige Krystalle von schwach grauer Farbe. Schmp. 134—135°. Eine Mischprobe mit *N*-Phenyl-lepidon schmolz bei derselben Temperatur.