

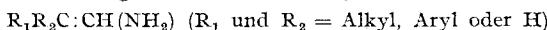
67. Walter Krabbe und Karl-Heinz Schmidt: Über Vinylamine, I. Mitteil.; mitbearbeitet von Erich Polzin.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.]
(Eingegangen am 23. Januar 1939.)

Es ist seit langem von einer großen Zahl von Forschern versucht worden, das Vinylamin $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{NH}_2$ darzustellen bzw. ein „einfaches“ Substitutionsprodukt dieses Körpers. Gabrie¹⁾ versuchte, nach der sonst gangbaren Darstellungsweise für Äthylenverbindungen aus Bromäthylamin durch Abspaltung von Bromwasserstoff zum Vinylamin zu gelangen. Der basische Körper, den er erhielt, und den er als das gesuchte Vinylamin betrachtete, war

jedoch in Wirklichkeit Äthylenimin $\text{CH}_2\text{—}\overset{\text{NH}}{\text{CH}_2}$, wie später von Howard und Marckwald²⁾ gezeigt werden konnte. Ausweichreaktionen ähnlicher Art sind bei substituierten Vinylaminen ebenfalls beobachtet worden. So erhielt P. Lipp³⁾ bei der Reduktion des 2,2-Diphenyl-1-nitro-äthylens ein bimolekulares Produkt, das unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak aus 2 Mol. des erwarteten Vinylamins entstanden war und dem die Konstitution eines Bis-[1,1-diphenyl-vinyl]-amins $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}.\text{NH}.\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zugeschrieben wurde. Der gleiche Körper wurde unabhängig hiervon in unserem Laboratorium aufgefunden bei dem Versuch, aus dem Aminomethyl-diphenyl-carbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2.\text{NH}_2$ durch Wasserabspaltung mittels Phosphorpentoxyds das β,β -Diphenyl-vinylamin zu gewinnen⁴⁾. Es besteht also offenbar keine große Neigung zur Bildung der Atomgruppierung $>\text{C}:\text{CH}(\text{NH}_2)$. Eine wesentliche Stabilisierung derartiger Enamine tritt jedoch ein, wenn sie am Stickstoff acyliert sind oder an den beiden Kohlenstoff-Atomen der Äthylengruppe geeignete Substituenten tragen⁵⁾. Von den *N*-Acyl-vinylaminen als zwangsläufig entstehenden Zwischenprodukten der Isochinolin-Synthese nach Pictet und Gams⁶⁾ haben wir kürzlich verschiedene beschrieben⁷⁾. Bekannt und beschrieben sind auch sekundäre und tertiäre Vinylamine⁸⁾, die ebenfalls verhältnismäßig beständig sind.

Neben dieser Reihe mehr oder weniger kompliziert gebauter Vinylamine ist bisher wohl kein einziges „einfaches“ Vinylamin der Art:



hergestellt bzw. mit Sicherheit als solches erkannt worden. S. Kanao hat zwar die Darstellung des β,β -Diäthyl-vinylamins beschrieben⁹⁾, doch haben

¹⁾ B. 21, 1049, 2665 [1888].

²⁾ B. 32, 2036 [1899].

³⁾ A. 449, 15 [1926].

⁴⁾ B. 71, 64 [1938].

⁵⁾ Ausführliche Literaturzusammenstellung s. bei K. v. Auwers, B. 63, 1072 [1930] u. folgende Arbeiten. ⁶⁾ B. 43, 2384 [1910].

⁷⁾ Unsere damals ausgesprochene Vermutung, daß bei der Isochinolinsynthese nach Pictet u. Gams oft — wenn nicht immer — Acyl-vinylamine als Zwischenprodukte entstehen, hat sich bis jetzt durchaus als richtig erwiesen und konnte in weiteren Beispielen bestätigt werden (vergl. auch Gerendás u. Varga, Journ. prakt. Chem. 149, 175 [1937]). Es hat sich jedoch gezeigt, daß in manchen Fällen neben der Isochinolin- bzw. Vinylamin-Bildung auch die Oxazolin-Bildung eine Rolle spielt. Die letztere konnten wir nur bei sauren Kondensationsmitteln feststellen. — Eine der damals beschriebenen Substanzen, das *N*-Acetyl-triphenyl-vinylamin, das von Anbeginn durch einen ungewöhnlich niedrigen Schmelzpunkt auffiel, hat sich inzwischen als ein Oxazolin erwiesen. Wir werden darüber in anderem Zusammenhang berichten.

⁸⁾ z. B. C. Mannich, B. 69, 2106, 2112 [1936]; B. K. C. Campbell, C. 1938 II, 1574. ⁹⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 50, 148; C. 1930 II, 1695; 1931 I, 1743.

wir bei der zweimaligen Nacharbeitung seiner Angaben den Körper nicht erhalten können. Eine Nachprüfung dieser Angaben ist sehr schwierig, da der einzige Beweis für das Vorhandensein des Diäthyl-vinylamins in der Analyse seines Platin-Komplexsalzes besteht. Dieser Analyse ist um so weniger Gewicht beizulegen, als dieses Salz 32% Platin und 35% Chlor enthält und demzufolge geringfügige Unterschiede im organischen Teil des Komplexes analytisch gar nicht zu erfassen wären. Da wir aus später zu erörternden Gründen es auch nicht für möglich halten, daß ein Vinylamin dieser Art mit Hilfe wäßriger Schwefelsäure hergestellt werden kann, müssen wir die Konstitution der von Kanao beschriebenen Substanz zunächst für zweifelhaft halten.

Nach K. W. Rosenmund hat G. Komppa¹⁰⁾ Versuche zur Darstellung des β -Phenyl-vinylamins beschrieben, die jedoch von ersterem nicht reproduziert werden konnten. Daraufhin wurden die Ergebnisse Komppas angezweifelt. — Wir haben festgestellt, daß diese Anzweifelung ohne Grund erfolgt ist und daß die verschiedenen Ergebnisse sich auf ebenso verschiedene Körper beziehen. Komppa hat sich, lt. Titel seiner Arbeit, mit kern-substituierten Styrolen befaßt und dabei *o*-, *m*- und *p*-Styrole dargestellt. In dem Referat der Komppaschen Arbeit¹¹⁾, das Rosenmund offenbar als Unterlage gedient hat, ist statt von *p*- von γ -Amino-styrol die Rede. Diese letztere Verbindung muß nun von Rosenmund als das in der Seitenkette aminierte Styrol angesehen worden sein; daraus erklären sich die widersprechenden Angaben über die Eigenschaften dieser an sich verschiedenen Körper. — Die im Referat γ -Amino-styrol genannte Verbindung Komppas ist übrigens im Richter und im Beilstein richtig als 4-Amino-styrol registriert worden.

Bis zur Gegenwart scheint nur eine Substanz erhalten worden zu sein, die vielleicht einen Vertreter dieser „einfachen“ Vinylamine darstellt. Es handelt sich um das von Claisen synthetisierte¹²⁾ β -Phenyl-propion-aldimin. K. v. Auwers hat im Zuge seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Ketimin-Enamin-Tautomerie⁵⁾ durch refraktometrische Messungen eine Entscheidung über die Konstitution dieses Körpers herbeizuführen versucht. Seine Messungen lieferten jedoch wegen der großen Zersetzungsfähigkeit der Substanz kein einwandfreies Ergebnis. Über unsere eigenen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen an diesem Körper werden wir später berichten. Wir beschränken uns zunächst auf die Beschreibung eines anderen, von uns dargestellten „einfachen“ Vinylamins, des β , β -Diphenyl-vinylamins.

Bereits früher von uns angestellte Versuche, aus dem *N*-Benzoyl- β , β -diphenyl-vinyl-amin durch alkalische Verseifung den Benzoylrest abzuspalten⁴⁾, hatten zunächst keinen Erfolg. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei besonders vorsichtigem Arbeiten die Abspaltung gelingt; insbesondere, wenn als Acylrest der Rest der Oxalsäure vorliegt. Mit einer solchen Substanz als Ausgangsmaterial ist es bei peinlicher Einhaltung der Verseifungsbedingungen möglich, mit guter Ausbeute zu einem reinen Produkt zu gelangen.

Das *N*-Äthoxalyl- β , β -diphenyl-vinyl-amin läßt sich mit guter Ausbeute aus Aminomethyl-diphenyl-carbinol durch Acylierung mittels Oxalsäure-diäthylesters und nachfolgende Wasser-Abspaltung mit Äthoxalychlorid gewinnen. In einem Reaktionsgang, allerdings mit geringeren Ausbeuten, wird der Körper durch direkte Acylierung und Entwässerung mit Äthoxalychlorid erhalten.

¹⁰⁾ B. 42, 4780 [1909]; 60, 392 [1927].

¹¹⁾ B. 26, Ref. 677 [1893].

¹²⁾ B. 38, 705 [1905].

Als Lösungsmittel bei der Verseifung des Oxalyl-vinylamins hat sich alkoholische, insbesondere methylalkohol. Kalilauge bewährt, da jedenfalls die Bildung eines nur in alkoholischer Lösung beständigen Azeniatkomplexes — der sich anscheinend als stark farbiges Zwischenprodukt bildet — bei dem Verseifungsvorgang einen entscheidenden Anteil nimmt. Auch die leichte Löslichkeit des Acyl-Körpers in alkohol. Kalilauge im Gegensatz zu der der freien Base wirkt sich sicher günstig auf die Verseifungsdauer aus. Dieser letztgenannte Umstand ist besonders deswegen wichtig, weil diese so knapp wie möglich bemessen sein soll. Das β, β -Diphenyl-vinylamin ist kein stabiles Endprodukt, sondern es zerfällt unter Ammoniak-Abgabe allmählich weiter. So hat sich gezeigt, daß reines Diphenyl-vinylamin beim Kochen in wäßrig-methylalkohol. Natronlauge im Laufe von 2 Stdn. die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak abgibt. In einigen Fällen konnte bei der Darstellung des Diphenyl-vinylamins — wohl nach zu reichlich bemessener Verseifungsdauer — ein schwacher Geruch nach Dibenzyl wahrgenommen werden.

Die Identifizierung des Diphenyl-vinylamins ist wegen seiner Empfindlichkeit nicht immer einfach. Der Schmelzpunkt von 142—143° ist zwar scharf, doch nur zu Anfang bei ganz frischen Präparaten und nach vorsichtigstem Umkristallisieren zu erhalten. Wenn das Präparat begonnen hat, sich zu zersetzen, d. h. wenn es nicht mehr schneeweiss ist, so ist es kaum mehr möglich, durch Umkristallisieren eine Reinigung zu erzielen. Der Schmelzpunkt des Pikrats ist schwankend, unbequem hoch — etwa 273° — und durch eine offensichtlich vorangegangene Zersetzung unsicher, d. h. von der Erhitzungsdauer stark abhängig.

In der roten Halochromiefarbe, die das Diphenyl-vinylamin in konz. Schwefelsäure zeigt, wurde nun ein zur Identifizierung ausgezeichnetes Charakteristikum entdeckt. Es wurde zu diesem Zweck die Absorption im Sichtbaren mit dem Zeiss'schen Stufenphotometer gemessen. Die Extinktionskurve hat ein Maximum bei 463 m μ und einen Knickpunkt bei 619 m μ (Abbildung 1). Der Verlauf der Kurve ist für die verschiedenen Konzentrationen der entsprechende, wenn wie hier der Logarithmus der Extinktion auf die Ordinate aufgetragen wird.

Es wurde beobachtet, daß beim Lösen des Aminomethyl-diphenyl-carbinols in konz. Schwefelsäure ebenfalls eine rote Halochromiefarbe auftritt. Der nahe genetische Zusammenhang beider Verbindungen legte den Verdacht nahe, daß es sich vielleicht in beiden Fällen um die Halochromie des gleichen

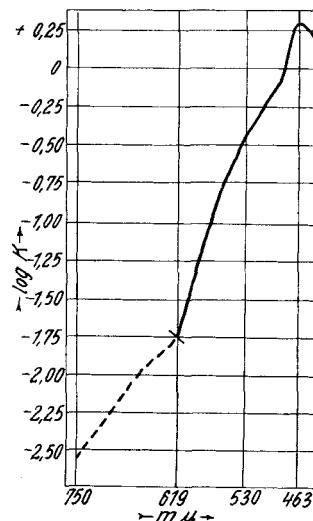


Abbildung 1. Extinktionskurve des β, β -Diphenyl-vinylamins.

Konzentration: 0.015 g/100 ccm
 H_2SO_4 .

Schichtdicke: 1 cm.

(Der Verlauf der Kurve ist durch verschiedene Messungen an höher und schwächer konzentrierten Lösungen belegt. Der gestrichelt gezeichnete Teil der Kurve ist für die angegebene Konzentration nicht mehr sicher messbar und wurde aus einer Lösung höherer Konzentration ermittelt.)

Körpers, nämlich des Vinylamins handeln könne. Es wurde deswegen auch hier die Absorption gemessen und mit der ersteren verglichen. Die nachstehende Tafel läßt die Identität der beiden Farben ohne weiteres erkennen.

Durchlässigkeitswerte äquimolekularer Mengen Aminomethyl-diphenylcarbinol und Diphenyl-vinylamin.

Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure. Schichtdicke 1 cm.

Filter- schwerpunkt in μ	0.033 g Aminocarbinol in 200 ccm H_2SO_4	0.030 g Vinylamin in 200 ccm H_2SO_4
750	99	99
729	99	98.5
666	99	98.5
619 Knickpunkt	96	97.5
572	79	78.5
530	43.5	43
494	19	17.5
463 Minimum	1	1
434	5.5	4.5

Da also äquimolekulare Mengen beider Substanzen die gleichen Durchlässigkeitswerte geben, konnte geschlossen werden, daß aus dem Aminocarbinol durch konz. Schwefelsäure bereits in der Kälte ein Mol. Wasser vollständig abgespalten wird. Es lag nahe, auf Grund dieser Ergebnisse die präparative Darstellung des Vinylamins auf diese anscheinend äußerst einfache Weise zu versuchen. Es konnte tatsächlich ein Verfahren ausgearbeitet werden, das es gestattet, sehr schnell und einfach zum Ziel zu gelangen. Man löst das Aminocarbinol in wenig konz. Schwefelsäure und gießt nach wenigen Min. unter Umrühren vorsichtig auf ein Gemisch von Eisstückchen und Ammoniak. Die flockig ausfallende, weiße Substanz wird sofort abfiltriert und im Vak. getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 60 %. Das Produkt ist weniger rein als das nach dem Verfahren der alkalischen Verseifung erhaltene. Es kann auch durch Umkristallisieren nicht, oder nur sehr unvollkommen gereinigt werden. Zur Identifizierung wurde die Substanz mit Essigsäure-anhydrid in das früher beschriebene⁴⁾ Acetyl-vinylamin übergeführt. Ihre Schmelzpunkte waren die gleichen. Eine Identifizierung durch das Pikrat wurde ebenfalls versucht. Der mit Pikrinsäure erhaltene Niederschlag war äußerlich der gleiche wie der des Vinylamins aus dem ersten Darstellungsverfahren. Ein exakter Vergleich beider Pikrate durch den Schmelzpunkt war wegen der vorhin erwähnten Schwierigkeiten nicht möglich.

Bei der Untersuchung der Halochromie-Erscheinungen beim Diphenyl-vinylamin war auffallend, daß mit konz. Schwefelsäure die erwähnte rote Farbe auftritt, mit Überchlorsäure und Eisessig dagegen eine grüne. Da inzwischen auch eine extreme Säureempfindlichkeit des Vinylamins festgestellt und als Umwandlungsprodukt hierbei das erwähnte Bis-[diphenyl-vinyl]-amin erhalten worden war, konnte angenommen werden, daß diese verschiedenartige Halochromie auf die Verwendung einer Ansolvsäure einerseits und einer wasserhaltigen Säure andererseits zurückzuführen war. Die Tatsache, daß früher schon einmal bei dem Versuch, aus Aminomethyl-diphenylcarbinol mit Pentoxyd Wasser abzuspalten⁴⁾, ein grüner Farblack ent-

standen war, aus dem nur das genannte Bis-vinyl-amin erhalten werden konnte, legte ferner den Verdacht nahe, daß es sich um den gleichen organischen Komplex beim Zustandekommen dieser Farbe handeln könnte. Es wurde nun im einzelnen festgestellt: Das reine Bis-vinyl-amin gibt mit konz. Schwefelsäure, Überchlorsäure und Eisessig sowie Phosphorsäure die gleiche grüne Halochromie. Die Halochromie mit Überchlorsäure und Eisessig ist ferner die gleiche wie die des Diphenyl-vinylamins im gleichen Lösungsmittel. Somit wurden folgende Zusammenhänge klar: Der oben beschriebene grüne Farblack enthält als organische Komponente das Bis-vinyl-amin und nicht, wie damals für möglich gehalten wurde, Diphenyl-vinylamin. Dieser Körper ist vielmehr durch wäßrige Phosphorsäure entsprechend umgewandelt worden. Analog ist die vermeintliche grüne Halochromie des Diphenyl-vinylamins in Wirklichkeit auch eine Halochromie des Bis-vinylamins. Die dem Diphenyl-vinylamin eigentümliche Halochromie läßt sich nur in ausgesprochenen Ansolvosäuren erkennen.

Die Schmelzpunkte vom Vinylamin und vom Bis-vinylamin liegen eng beieinander: 141.5—142.5° bzw. 144—146° (unkorr.). Da diese Schmelzpunkte nur von reinsten Präparaten erhalten werden und das erstere sich so leicht in das letztere umwandelt, haben wir zur weiteren und exakteren Unterscheidung stets die beiderseitige Halochromie untersucht. Die Extinktionskurven sind charakteristisch voneinander unterschieden (Abbildung 2).

Wir halten es für möglich, daß die grüne Halochromie des Bis-vinyl-amins ihrerseits auch von einem weiteren Umwandlungsprodukt dieses Körpers herrührt. Er kann, wie früher erörtert, leicht in Diphenyl-acetaldehyd übergehen. Dieser Aldehyd gibt mit konz. Schwefelsäure zunächst eine rötliche Halochromie, die nach einigem Stehenlassen in eine tiefgrüne von außerordentlicher Intensität übergeht. Da die Extinktionskurve dieser grünen Farbe weitgehende Ähnlichkeit mit der des Bis-vinylamins zeigt, im letzteren Falle aber die Farbintensität nur einen Bruchteil der ersten beträgt, so röhrt möglicherweise die Halochromie des Bis-vinylamins von einer geringen Menge dieser fraglichen, über den Diphenyl-acetaldehyd entstandenen Substanz her.

Eine Lösung des Diphenyl-vinylamins in Dioxan ist tagelang unverändert haltbar. Eine Lösung in Ligroin läßt allmählich Veränderungen erkennen. Es entstehen dabei Benzophenon, Blausäure sowie azulmähnliche Verharzungsprodukte. Der Zerfall der Substanz, fest sowie in Lösung, erfolgt um so schneller, je unreiner diese von Anfang an ist. Spuren von Säuren beschleunigen ihn außerordentlich. Eine Chloroform-Lösung des Vinylamins addiert kein Brom. Permanganat in sodaalkalischer Lösung wird nur ganz langsam entfärbt. In bezug auf das Vorhandensein einer olefinischen Doppelbindung im Molekül spielen diese beiden letzteren Befunde jedoch keine Rolle, da bekanntermaßen

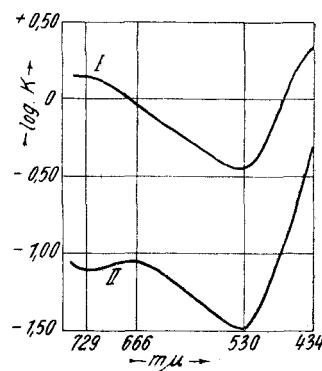


Abbildung 2.
Extinktionskurven.

Kurve I.: 0.01 g Bis-[1.1-di-phenylvinyl]-amin in 8 ccm konz. H_2SO_4 gelöst. Schichtdicke 2 cm.

Kurve II.: Extinktionskurve des grünen Farblack-Eisessig-extrakts (Pentoxyd).

Körper von der Formel $(C_6H_5)_2C:C(R_1)R_2$ allgemein hierin eine Ausnahmestellung einnehmen.

Die auffälligste Reaktion des β,β -Diphenyl-vinylamins ist wohl die übergroße Säureempfindlichkeit. Wohl läßt sich in wasserfreiem Äther ein — nur sehr beschränkt haltbares — Chlorhydrat herstellen, aber im Verein mit kleinen Spuren Wasser vermögen selbst sehr schwache Säuren den Körper quantitativ und fast augenblicklich in das Bis-Produkt überzuführen. Versetzt man z. B. eine Suspension von Diphenyl-vinylamin in Methanol mit einem Tropfen Ameisensäure, so löst sich die Suspension auf und fast sofort scheidet sich das Bis-vinylamin in Form langer, kleiner Nadeln quantitativ aus. Besonders schön läßt sich diese Umwandlung mit dem Pikrat des Diphenyl-vinylamins demonstrieren. Beim Zusammengeben seiner Benzol-Lösung mit einer Lösung von Pikrinsäure im gleichen Lösungsmittel fällt augenblicklich ein schön gelber, mehligter Niederschlag des Diphenyl-vinylamin-pikratis aus. Versucht man nun, das Pikrat aus Methanol umzukristallisieren, so zeigt sich, daß der Körper darin spielend löslich ist. Nach kurzem Stehenlassen scheidet sich jedoch aus der Lösung das Bis-[diphenyl-vinyl]-amin aus.

Die Formulierung des Diphenyl-vinylamins als Enamin haben wir gewählt, weil wir bisher keine Beobachtung gemacht haben, die hiermit im Widerspruch steht. Nach der klassischen Schreibweise sind natürlich 2 weitere Formen denkbar. Einmal die tautomere Ketimin-Form: $(C_6H_5)_2CH.C(:NH)H$, zum anderen die dem Äthylenimin entsprechende cyclische Form:

$$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \backslash \quad / \\ (C_6H_5)_2C—CH_2 \end{array}$$
. Die letztere halten wir auf Grund der Ergebnisse aller bisher durchgeführten Reaktionen sowie der Messung der Molekular-Refraktion für ausgeschlossen. Schwieriger ist die Frage bei der Ketimin-Formel zu beantworten. Die erste Reaktion, die zur Entscheidung dieser Frage herangezogen wurde, war die Ozon-Anlagerung. Als man in die Cyclohexan-Lösung der Substanz einen Ozonstrom einleitete, erhielt man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein öliges, gelbes Ozonid. Nach der Zersetzung mit Wasser wurde in einen wasser- und einen äther-löslichen Anteil getrennt. Aus dem Äther-Extrakt wurde Benzophenon gewonnen in praktisch 100-proz. Ausbeute. Es wurde durch sein Phenylhydrazon als solches charakterisiert. Als Rückstand der wäßrigen Lösung wurde Formamid erwartet. Der quantitative Nachweis dieser Substanz, insbesondere in kleinen Mengen, ist recht schwierig. Sie wurde mit Pentoxyd in Blausäure übergeführt und diese als Silbercyanid gravimetrisch bestimmt. Aus dem Silbercyanid wurde die Blausäure weiterhin in Freiheit gesetzt und durch Überführung in Ferrocyan-kalium mittels der Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen. Die Ausbeute an Formamid betrug nur 37 %. In Anbetracht der erwähnten Schwierigkeiten halten wir dieses Ergebnis jedoch für zufriedenstellend.

Weiterhin wurde die Molekularrefraktion des Vinylamins gemessen. Da der Schmelzpunkt der Substanz ziemlich hoch liegt und außerdem bei dieser Temperatur allmählich Zersetzung eintritt, konnte die Messung nur in Lösung vorgenommen werden. Von den untersuchten Lösungsmitteln hat sich Dioxan als das geeignetste erwiesen. Einmal ist seine Löslichkeit für die Substanz groß genug, andererseits ist eine solche Lösung — im Gegensatz zu einer Pyridin-Lösung etwa — recht haltbar. Nach 24-stdg. Stehenlassen konnte die Messung wiederholt werden, ohne daß eine Änderung der Werte eingetreten wäre. Trotzdem wurden stets frische Lösungen und frische Präparate verwendet.

Für die oben genannten 3 Formeln berechnen sich:

Substanz	M_a	M_D	$M_{\beta-a}$	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_{\beta-a})$
Cycl. Imin $C_{14}H_{13}>N^-\bar{H}^+\bar{H}_6^+$	60.57	61.05	1.56	+ 3.6	+ 3.8	+ 117 %
Ketimin $C_{14}H_{13}=\bar{N}^-\bar{H}^+\bar{H}_6^+$	61.12	61.57	1.56	+ 3.3	+ 3.5	+ 117 %
Enamin $C_{14}H_{13}N^1\bar{H}^+$	62.09	62.60	1.67	+ 2.8	+ 3.0	+ 104 %

Gefunden wurden:

1. Messung	67.57	68.49	3.39
2. Messung	67.48	68.41	— ¹³⁾
Dioxan	2.57	21.67	0.33

Zur Berechnung dienten folgende gemessenen Werte:

	Mol.-%	d_4^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	n_B^{20}
1. Messung	3.616	1.03720	1.43736	1.44011	1.44672
2. Messung	3.859	1.03753	1.43840	1.43840	—
Dioxan	100	1.03269	1.41987	1.42204	1.42703

(Schmp. 11.28°)

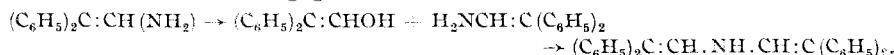
Beim Vergleich dieser Messungsergebnisse mit denen, die v. Auwers bei ähnlichen Substanzen wie z. B. beim β -Amino-crotonsäure-ester oder dem Styryl-carbamidsäure-ester erhalten hat, ist zu erkennen, daß hier ähnliche Exaltationen zu beobachten sind wie dort. Wir möchten daher auch im vorliegenden Fall auf die Gegenwart der Enamin-Form schließen. Ob die in Dioxan gemessene Molekular-Refraktion unseres Körpers dieselbe ist wie die der geschmolzenen Substanz, kann zunächst natürlich mit Sicherheit nicht entschieden werden. Das Ergebnis unserer Messungen soll fürs erste mit Vorbehalt angesehen werden, weil die Schwierigkeiten im Umgang mit dem Vinylamin erheblich sind und eine Prüfung der Substanz auf Reinheit nicht ohne weiteres möglich ist. Wir hoffen, diese Unsicherheit im Ergebnis unserer refraktometrischen Messungen in der Zukunft noch beseitigen zu können.

Die Ergebnisse des Ozon-Abbaus sowie die Messung der Molekularrefraktion sprechen somit für das Vorliegen einer C:C-Doppelbindung. Die schwierige und langwierige Bearbeitung des Diphenyl-vinylamins hat uns bisher nicht erlaubt, die Frage der Tautomerie bzw. einer Mesomerie der Substanz näher zu untersuchen. Die Frage nach dem stofflichen Gleichgewicht zwischen Enamin- und Ketimin-Form muß deswegen zunächst offen gelassen werden. Wir glauben allerdings, daß unter normalen Bedingungen sowohl im festen wie im gelösten Zustand praktisch die Enamin-Form zu 100% vorliegt. Das Diphenyl-vinylamin würde sich in diesem Falle zu seiner tautomeren Form gerade umgekehrt verhalten wie seine entsprechende Oxy-Verbindung, der bisher unbekannte Diphenyl-vinyl-alkohol. Von diesem kennen wir nur Derivate bzw. seine tautomere Form, den Diphenyl-acetaldehyd. Sehr ähnlichen Verhältnissen begegnen wir bei einem anderen Enamin, dem β -Amino-crotonsäure-ester und der zugehörigen Oxy-Verbindung, der Enolform des Acetessigesters. Vom ersten liegen im Gleichgewicht 100% vor, vom letzteren nur 7%.

Die auffälligste Eigenschaft des Diphenyl-vinylamins ist, wie schon erwähnt, seine überaus leichte Verseifbarkeit und der dabei erfolgende Übergang

¹³⁾ Wegen geringer Gelbfärbung der Lösung nicht messbar.

in das Bis-vinyl-amin. Vielleicht wird der Verseifungsvorgang durch folgenden Reaktionsverlauf wiedergegeben:



Wir sind mit Versuchen beschäftigt, die eine Bestätigung dieser Vermutung ergeben sollen.

Die Konstitution des bimolekularen Umwandlungsproduktes des Vinylamins haben wir — analog der Formulierung von P. Lipp — als die eines sekundären Amins von symmetrischem Bau angenommen. Ein entscheidender Beweis für diese Formulierung ist jedoch bis jetzt nicht erbracht worden. Vielleicht besitzt die Verbindung auch die tautomere unsymmetrische Konstitution mit tertiärem Stickstoff, wie sie analog von Moureu und Mignonac für ihre Ket-isoketimine¹⁴⁾ gewählt worden ist, z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH:CH(C}_6\text{H}_5)_2\text{.N:CH(C}_6\text{H}_5)_2\text{.C(C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2$.

Die leichte Säure-Verseifung des Diphenyl-vinyl-amins lässt dieses den Säureamiden viel näher verwandt erscheinen als normalen Aminen¹⁵⁾. Die geringe Basizität und das Ausbleiben der Isonitril-Reaktion vervollständigen dieses Bild. Es lässt sich aber naturgemäß aus dem Einzelbeispiel des Diphenyl-vinylamins nicht erkennen, ob auch anderen „einfachen“ Vinylaminen gleiche Eigenschaften zukommen; denn es mögen in diesem Sonderfall einer zu zwei Benzolkernen konjugiert liegenden Doppelbindung die Eigenschaften, insbesondere auch die Tautomerie-Verhältnisse besondere sein. Wir sind damit beschäftigt, nach ähnlichen Darstellungsverfahren wie hier für das Diphenyl-vinyl-amin beschrieben, weitere „einfache“ Vinylamine herzustellen. Die extreme Säureempfindlichkeit des oben beschriebenen Vinylamins, die in ähnlicher Weise auch den analog gebauten Körpern zukommen dürfte, lässt ganz allgemein erkennen, daß nur solche Darstellungsverfahren besondere Aussicht auf Erfolg haben können, in denen die Anwendung wäßriger Säure vermieden wird. Dies erklärt fernerhin vielleicht auch die Tatsache, daß in der Vergangenheit so viele Versuche zur Darstellung von Vinylaminen nicht zum Erfolg geführt haben.

Wir danken der Gesellschaft von Freunden der Technischen Hochschule Berlin sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Durchführung unsrer Arbeit bereitgestellten Mittel. Der eine von uns (P.) dankt ferner für die Gewährung eines Justus-Liebig-Stipendiums.

Beschreibung der Versuche.

N-Äthoxaryl-aminomethyl-diphenyl-carbinol.

In einem Erlenmeyerkölbchen von 50 ccm werden 2 g Aminomethyl-diphenyl-carbinol mit 10 g Oxalsäure-diäthylester auf einer Heizplatte solange erwärmt, bis die abziehenden Dämpfe 180° erreicht haben. Die Dauer der Erhitzung soll 5 Min. nicht überschreiten. Nach dem Erkalten scheidet sich das rohe Acyl-carbinol als weißer Grieß aus. Die Fällung wird durch Zugabe von Petroläther vervollständigt. Nach $1/2$ Stde. wird der Niederschlag abfiltriert, in wenig Aceton so weit als möglich gelöst und vom unge-

¹⁴⁾ C. 1914 II, 134, 706.

¹⁵⁾ Ähnliche Beobachtungen sind bereits an anderen Enaminen verschiedentlich gemacht worden.

lösten *N,N'*-Oxaly1-bis-[aminomethyl-diphenyl-carbinol] abfiltriert, das bei dieser Reaktion als Nebenprodukt entsteht (Schmp. 256—258°). Nach dem Eindampfen der Aceton-Lösung erstarrt das *N*-Äthoxaly1-aminomethyl-diphenyl-carbinol zu einer weißen, grobkristallinen Masse. Diese kann aus wenig Äthanol umkristallisiert werden. Blättchen vom Schmp. 128—129° (unkorr.). Ausb., nicht umkristallisiert, 2.5 g (85 % d. Th.).

5.024 mg Sbst.: 12.740 mg CO₂, 2.740 mg H₂O. — 3.183 mg Sbst.: 0.124 ccm N (22°, 766 mm).

C₁₈H₁₉O₄N. Ber. C 69.00, H 6.11, N 4.47. Gef. C 69.18, H 6.10, N 4.54.

N-Äthoxaly1-β,β-diphenyl-vinylamin.

2 g des oxalierten Carbinols werden mit 4 ccm Äthoxaly1chlorid überschichtet und in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die gelbe Masse in Wasser eingetragen, wobei sie zu einem körnigen Niederschlag erstarrt. Dieser wird aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält so das Oxaly1-vinylamin in rhombischen Blättchen von starkem Lichtbrechungsvermögen. Das Produkt schmilzt wie sein Ausgangskörper bei 128—129°. Ausb.: 1.94 g gleich 82.5 % d. Th. nach einmaligem Umkristallieren aus Äthanol. Der gleiche Körper wird erhalten, wenn man das Aminocarbinol direkt mit Äthoxaly1chlorid kocht oder, in früher bei analogen Körpern beschriebener Weise, durch trockne Destillation des Oxaly1-aminocarbinols. Die Ausbeuten dieser Verfahren sind jedoch wesentlich geringer.

5.043 g Sbst.: 13.490 mg CO₂, 2.690 mg H₂O. — 4.094 mg Sbst.: 0.169 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₈H₁₇O₃N. Ber. C 73.20, H 5.80, N 4.74. Gef. C 72.95, H 5.93, N 4.82.

β,β-Diphenyl-vinylamin.

Im Rundkolben eines kleinen Soxhlet-Apparates¹⁶⁾ bringt man 8 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Methanol durch Erwärmung im Paraffinbad von 160° zur Lösung. Dann gibt man in den Extraktionsbecher 1 g *N*-Äthoxaly1-β,β-diphenyl-vinylamin und setzt die Apparatur schnell in Gang. Nach etwa 7 Min. ist das Extraktionsgut annähernd vollständig gelöst und in die alkoholische Lösung eingetropft. Die Apparatur wird schnell auseinander genommen und der Kolben, dessen Inhalt von ausgeschiedenem β,β-Diphenyl-vinylamin und Kaliumoxalat breiig geworden ist, zur Vervollständigung der Fällung gut verschlossen auf Eis gestellt. Nach etwa 10 Min. wird schnell in einem Glasfrittenteig abgesaugt, mehrere Male mit Wasser und zum Schluß mit wenig Methanol nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt ist schneeweiß, geruchlos und zeigt nach dem Trocknen im Hochvakuum-Exsiccator einen Schmp. von 141.5—142.5° (unkorr.). Die Substanz kann aus Äthanol in feinen, stark lichtbrechenden Blättchen oder aus Ligroin in langen Nadeln erhalten werden. Die Umkristallisation führt nur bei äußerster Vorsicht zum Erfolg. Ausb. 0.5 g (72 % d. Th.).

4.400 mg Sbst.: 13.795 mg CO₂, 2.710 mg H₂O. — 4.155 mg Sbst.: 0.2822 ccm N (30°, 723 mm). — 79.0 mg Sbst. in 8.800 g Benzol: Δ = 0.258°.

C₁₄H₁₃N. Ber. C 86.11, H 6.71, N 7.17, Mol.-Gew. 195.

Gef. „, 85.51, „, 6.89, „, 7.27, „, 191.

¹⁶⁾ Mikro-Extraktionsapparat nach Slotta.

Das Pikrat wird aus den Benzol-Lösungen der Komponenten erhalten, sofern eine theoretische Menge Pikrinsäure angewandt wird und das Benzol keine Feuchtigkeit enthält. Es ist nicht umkristallisierbar. Schmp. 273° nach teilweiser Zersetzung.

Das Chlorhydrat bildet sich aus ätherischer Lösung mit trocknem Chlorwasserstoff. Es stellt eine schwammige, zersetzbare weiße Masse dar.

Darstellung mittels Schwefelsäure: 0.2 g Aminomethyl-diphenyl-carbinol werden in 1.6 ccm konz. Schwefelsäure bis zur völligen Lösung verrieben. Der Vorgang dauert etwa 3 Min. Man läßt dann die grünlich-rote Lösung durch eine Capillare unter kräftigem Rühren auf ein Gemisch von 150 g Wasser mit Eisstückchen und 6 ccm 13-n. Ammoniak tropfen. Die entstehende weiße Fällung wird nach einiger Zeit abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator erhält man 0.1 g trockne Substanz. Der Schmp. des Präparates liegt wesentlich niedriger als bei dem nach vorstehendem Verfahren gewonnenen. Die Identifizierung kann durch Messung der Halochromie mit konz. Schwefelsäure sowie durch Überführung in das Acetyl-derivat mittels Essigsäure-anhydrids erfolgen.

Neuere Versuche haben gezeigt, daß das Darstellungsverfahren mit konz. Schwefelsäure wesentlich bessere Ergebnisse liefert, wenn man in Stickstoff-Atmosphäre arbeitet.

Ozon-Spaltung: 0.5 g des Vinylamins werden in 10 ccm Cyclohexan suspendiert. In diese Suspension wird etwa 1½ Stdn. Ozon eingeleitet, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die Lösung färbt sich dabei schwach gelb. Sie hinterläßt nach dem Abdampfen des Cyclohexans im Vak. ein gelbes, öliges Ozonid. Dieses wird mit 5 ccm Wasser versetzt und mit diesem zusammen aufgekocht. Nach erfolgter Zersetzung wird abgekühlt und mit wenig Äther extrahiert. Die vereinigten Äther-Auszüge werden eingedampft, während die wässrige Lösung 2 Tage in einen Silicagel-Exsiccator gestellt wird.

Als Rückstand der Äther-Extrakte bleibt ein gelbes Öl, das beim Animpfen mit Benzophenon-Krystallen sofort vollständig erstarrt. Man löst in wenig Äthanol, versetzt mit 10 Tropfen Phenylhydrazin und schmilzt das Gemisch im Bombenrohr ein. Man hält das Rohr 2 Stdn. bei 100°. Die Lösung wird herausgebracht und auf 0° abgekühlt. Es scheiden sich bald Krystalle des Phenylhydrazons aus, die abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. 136—137°.

Ausb.: Rohbenzophenon 0.4660 g (100 % d. Th.).

Phenylhydrazon roh 0.5175 g (74 % d. Th.).

Phenylhydrazon rein 0.3625 g (52 % d. Th.).

Als Rückstand der wässrigen Lösung bleibt ein gelbes Öl, das, mit Phosphorpentoxid erhitzt, lebhaft Blausäure entwickelt. Ausb. 0.0425 g (37 % d. Th.). Vom Silicagel werden außer Wasser auch beträchtliche Mengen Formamid aufgenommen.

Acetylierung: 0.4 g Vinylamin werden in der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid gelöst. Das überschüss. Anhydrid wird danach zusammen mit der gebildeten Essigsäure abgedampft. Es bleibt ein weißer krystalliner Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den Schmp. 162—163° zeigt. Ein Mischschmp. mit dem schon früher dargestellten *N*-Acetyl-β,β-diphenyl-vinylamin ergibt keine Depression. Ausb.: Rohprodukt 0.4850 g (100 % d. Th.), Reinprodukt 0.3932 g (81 % d. Th.).