

267. Walter Krabbe, Artur Seher und Erich Polzin*):
Über Imid-Enamin-Tautomerie) (zugl. II. Mittell. über Vinylamine).**

(Mitbearbeitet von E. Limpach, P. Müller und G. Schmidt.)

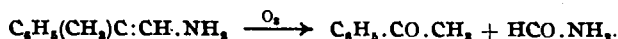
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.]

(Eingegangen am 12. November 1941.)

In der I. Mittell.¹⁾ wurde die erste Synthese eines „einfach“ substituierten Vinylamins beschrieben, des β,β -Diphenyl-vinylamins. Ein Konstitutionsbeweis für diese Verbindung war damals dadurch geführt worden, daß, abgesehen von einer durchsichtigen Synthese, die Ozonspaltung eindeutig für das Vorliegen einer C:C-Doppelbindung sprach, und daß ferner die Messung der Molrefraktion eine Exaltation in der Größenordnung aufwies, wie sie nach den von v. Auwers an einer großen Zahl verwandter Verbindungen angestellten Untersuchungen zu erwarten war. Wegen der Bedeutung, die einer Verbindung, wie dem Diphenylvinylamin, insbesondere auch im Hinblick auf die Imid-Enamin-Tautomerie wohl beigemessen werden darf, haben wir uns mit den bereits gewonnenen Ergebnissen nicht begnügt. Zunächst wurden die damals durchgeführten refraktometrischen Messungen mit reinsten Präparaten wiederholt. Dabei konnten die früheren Ergebnisse vollauf bestätigt werden. Damit ist der damals noch für notwendig erachtete Vorbehalt bezüglich jener Messungen gegenstandslos geworden. Wir haben dann weiterhin das Raman-Spektrum des Diphenylvinylamins aufgenommen und es im Zusammenhang mit einer Reihe weiterer Spektren von verwandten Verbindungen ausgewertet. Schließlich wurde noch eine Hydrierung vorgenommen. Neben den neuen Untersuchungen an dieser Verbindung werden wir ferner unsere schon in der vorigen Mitteilung angekündigten Ergebnisse bezüglich des „Hydratropaaldimins“ von Claisen mitteilen. Auch von dieser Verbindung sowie einigen acylierten Enaminen und Imiden sind Raman-Spektren aufgenommen worden. Wegen des inneren Zusammenhanges der genannten Spektren soll dieses Gebiet zuletzt in einem besonderen Abschnitt dieser Arbeit behandelt werden.

Die Ozonisierung des Diphenylvinylamins hatte Benzophenon und Formamid geliefert. Sie sprach also eindeutig für die Enamin-Form. Eine Hydrierung mittels Natriums in Alkohol ergab nunmehr β,β -Diphenyl-äthylamin: $(C_6H_5)_2C:CH.NH_2 \xrightarrow{2H} (C_6H_5)_2CH.CH_2.NH_2$. Ein Beweis für das Vorliegen eines Enamins ergibt sich hieraus natürlich nicht, da ein Aldimid analog reagieren kann.

Eine Ozonisierung des Hydratropaaldimids mußte unter Annahme einer Äthylenbindung zu Acetophenon und Formamid führen:



Obwohl für diese Reaktion die gleichen Bedingungen angewandt wurden, wie früher beim Diphenylvinylamin, konnte keine Spur Acetophenon nachgewiesen werden. Dagegen wurde in annähernd quantitativer Ausbeute

*) A. Seher, Dipl.-Arb. T. H. Berlin 1941; E. Polzin, Dissertat. T. H. Berlin 1941.

**) Sowohl bei Ketimiden als auch Aldimiden ist ein Tautomerie-Verhältnis zu Enaminen möglich. Wir halten es unter diesen Umständen für unzweckmäßig, in beiden Fällen von Ketimid-Enamin-Tautomerie zu sprechen. Statt dessen schlagen wir vor, künftig einheitlich die Bezeichnung Imid-Enamin-Tautomerie anzuwenden.

¹⁾ W. Krabbe u. K.-H. Schmidt, B. 72, 381 [1939].

Hydratropaaldehyd gefunden. Dieser wurde identifiziert, indem er mittels Ammoniaks in sein Aldimid zurückverwandelt wurde. Das Ergebnis der Ozonisierung läßt eindeutig erkennen, daß die Substanz nicht als Enamin vorgelegen haben kann.

Bei der Molrefraktion wurden dieselben Betrachtungen zugrunde gelegt, wie es beim Diphenylvinylamin geschehen war, d. h. von den drei möglichen Formen des Enamins, des Imids und des cyclischen Imins, sollte nur die erste optisch anomal sein. K. v. Auwers hat bereits versucht³⁾, die Molrefraktion des Hydratropaaldimids zu messen. Seine in α -Methyl-naphthalin-Lösungen, die wegen der geringen Löslichkeit des Aldimids auf die Temperatur des Alkoholdampfes gebracht worden waren, erhaltenen Meßergebnisse waren unsicher, weil die Spektrallinien im Gesichtsfeld wanderten. K. v. Auwers ließ die Frage offen, ob dieses Wandern der Linien durch eine Zersetzung oder durch eine Umlagerung zum Enamin bedingt sei. Wir haben zunächst versucht, ein besseres Lösungsmittel für das Hydratropaaldimid zu finden, um auch bei Zimmertemperatur genügend konz. Lösungen zu erhalten. In verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Äthern lösen sich weniger als 2.5%, so auch im α -Methyl-naphthalin. Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff konnten nicht benutzt werden, weil sie mit dem Aldimid leicht reagieren. Acetonitril und Nitromethan lösen unter 0.6%, Anilin und Chinolin 4—4.4%. Am besten geeignet erschien das Cyclohexanon, das 5% Substanz löst. Solche Lösungen in Cyclohexanon sind gut haltbar, so daß alle vorgenommenen Messungen nach einigen Stunden mit dem gleichen Ergebnis wiederholt werden konnten. Erst nach etwa 6 Stdn. tritt eine langsame Veränderung ein. Die Darstellung der zu untersuchenden Substanz erfolgte gegenüber dem von Claisen beschriebenen Verfahren⁴⁾ nicht mit Hilfe von wäßrigem, sondern von methanolischem Ammoniak. Auf diese Weise konnten Präparate erhalten werden, die mehrere Tage in neutraler Luft mit unverändertem Schmelzpunkt aufbewahrt werden konnten. Die Ergebnisse von 2 unter diesen Voraussetzungen durchgeführten Messungen sind in der folgenden Tafel zusammengefaßt.

Für die oben genannten 3 Formeln berechnen sich:

Substanz		M_a	M_β	M_D	$M_{\beta-a}$
Aldimid	$C_9H_{11}=N-H\left \begin{smallmatrix} \overline{3} \end{smallmatrix}\right.$	41.82	42.77	42.11	0.94
Enamin	$C_9H_{11}N\left \begin{smallmatrix} \overline{4} \end{smallmatrix}\right.$	42.78	43.87	43.24	1.09
Cycl. Imin	$C_9H_{11}>N-H\left \begin{smallmatrix} \overline{3} \end{smallmatrix}\right.$	38.90	39.39	39.14	0.49

Gefunden wurden:

1. Messung	41.92	42.85	42.05	0.93
2. Messung	41.79	42.72	42.32	0.93
Cyclohexanon	27.74	28.19	27.87	0.45

Zur Berechnung dienten folgende gemessenen Werte:

	Gew.-%	d_4^{20}	n_D^{20}	n_D^{25}	n_D^{30}
1. Messung	2.7174	0.94936	1.45119	1.45986	1.45365
2. Messung	3.1569	0.94989	1.45167	1.46040	1.45423
Cyclohexanon	100	0.94665	1.44813	1.45663	1.45057
(Sdp. ₁₅ 51°)					

³⁾ B. 65, 75 [1932].

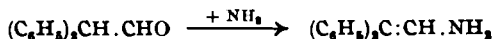
⁴⁾ B. 83, 705 [1905].

Der Mittelwert von insgesamt 10 durchgeführten Bestimmungen, 42.29 für die D-Linie, stimmt gut mit dem rechnerisch ermittelten Wert für die Imid-Form überein. Es kann somit, trotz der durch die geringe Konzentration der Lösungen bedingten Verminderung der Genauigkeit, dennoch ein ausreichend sicheres Urteil über den fraglichen Körper abgegeben werden. Er liegt zumindest weit überwiegend in der Imid-Form vor. Es entspricht das völlig dem Ergebnis der zuvor beschriebenen Ozonisierung. Das Cyclohexanon ist bisher bei der refraktometrischen Messung imid-enamintautomerer Verbindungen anscheinend noch nicht benutzt worden. Um zu prüfen, ob im vorliegenden Fall durch dieses Lösungsmittel vielleicht eine Gleichgewichtsverschiebung eingetreten war, haben wir versucht, einerseits das Hydratropaaldimid in Dioxan, andererseits das Diphenylvinylamin in Cyclohexanon refraktometrisch zu untersuchen. Diese Absicht konnte jedoch nicht verwirklicht werden, da das Lösungsvermögen in beiden Fällen viel zu gering war. Nachdem später bei der Untersuchung der Raman-Spektren (vergl. S. 1896) festgestellt werden konnte, daß die Spektren des Hydratropaaldimids — einerseits in Cyclohexanon-, andererseits in Methanol-Lösung aufgenommen — identisch waren, konnte daraus geschlossen werden, daß das Cyclohexanon keinen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts ausübt. Die Eignung des Methanols als Lösungsmittel wurde in einer besonderen Versuchsreihe am Beispiel des β -Amino-crotonsäureesters untersucht. Das Raman-Spektrum dieses Esters in unverdünntem Zustand (Tafel 2, Nr. 6), das von K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz⁴⁾ bereits aufgenommen wurde, ist völlig identisch mit den Spektren der gleichen Verbindung in Methanol und Cyclohexanon. Der benutzte Ester schien uns für derartige Untersuchungen besonders geeignet zu sein, weil hier nach bisherigen Ergebnissen von K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz sowie unseren eigenen eins der sehr wenigen bekannten Beispiele vorzuliegen scheint, bei dem beide Formen zu einem wesentlichen Prozentsatz im Gleichgewichtszustand vorhanden sind, während sonst bekanntermaßen die eine oder die andere Form praktisch zu 100% bevorzugt ist.

Hydratropaaldimid geht durch hydrolysierende Einflüsse leicht unter Entwicklung von Ammoniak in Hydratropaaldehyd über, Diphenylvinylamin unter den gleichen Bedingungen in Ammoniak und Diphenylacetaldehyd. Da umgekehrt Hydratropaaldehyd mit methanolischem Ammoniak leicht das Aldimid bildet, konnte vermutet werden, daß auch der Diphenylacetaldehyd mit Ammoniak unter den gleichen Bedingungen reagieren würde. Dabei konnte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß — in Analogie zum Hydratropaaldimid — hierbei das Diphenylacetaldimid gebildet werden würde. Wenn man Diphenylacetaldehyd mit methanolischem Ammoniak versetzt und einige Stunden stehenläßt, so scheidet sich manchmal ohne weiteres Zutun, manchmal erst nach Zugabe eines Tropfen Wassers, eine dicke Krystallmasse ab. Wenn die Krystalle abfiltriert, gewaschen und vorsichtig getrocknet worden sind, schmelzen sie bei 110°; wenn sie umkrystallisiert werden, steigt der Schmelzpunkt auf 141—142°. Die Untersuchung dieses Umwandlungsproduktes mit dem höheren Schmelzpunkt zeigte, daß hier unzweifelhaft Diphenylvinylamin vorlag. Damit ist eine neue, sehr ergiebige und sehr einfache Darstellungsmethode für das Diphenylvinylamin

⁴⁾ B. 67, 982 [1934]; Monatsh. Chem. 70, 226 [1937].

aufgefunden, die präparativ der älteren, früher beschriebenen entschieden vorzuziehen ist. Sie ist deswegen besonders bemerkenswert, weil bisher für eine Reaktion, die nach dem Schema:



aus einem Aldehyd und Ammoniak mit größter Leichtigkeit und mit vorzüglicher Ausbeute das entsprechende Enamin entstehen läßt, wohl keine Parallele existiert. Allerdings konnten C. Mannich und H. Davidsen⁵⁾ zeigen, daß die verhältnismäßig beständigen tertiären Vinylamine durch Behandlung von Aldehyden mit sekundären Aminen entstehen können. — Über die Natur der bei obiger Reaktion primär entstehenden Verbindung kann bis jetzt nichts Näheres ausgesagt werden, da sie nur in festem Zustand beständig zu sein scheint. In Lösung findet sehr schnell eine Umwandlung in das Vinylamin statt, so daß eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren nicht möglich ist. Aus dem gleichen Grunde sind die Absorptionsspektren in konz. Schwefelsäure im Sichtbaren sowie in Alkohol im Ultraviolett identisch mit den entsprechenden Spektren des Vinylamins. Spuren von Säure wandeln schnell in das früher beschriebene charakteristische Bis-vinylamin⁶⁾ um. Vielleicht handelt es sich bei den beschriebenen Verbindungen mit den Schmelzpunkten 110° und 141° nur um eine Polymorphie-Erscheinung, wie eine solche bei einem anderen Enamin, dem β -Amino-crotonsäureester, bereits beobachtet worden ist⁷⁾. Da hier jedoch auf Grund der Darstellungsweise die primäre Bildung von Aldimid immerhin möglich erscheint, das sich erst später ins Enamin umlagert, werden wir der Untersuchung dieser Frage noch besondere Aufmerksamkeit widmen.

Auch zum Hydratropaalldimid konnte eine isomere Verbindung gefunden werden. Wenn es einige Zeit mit methanolischer Kalilauge gekocht wird, so erhält man nach dem Abkühlen einen krystallisierten Stoff, der einen um 33° höheren Schmelzpunkt hat als das Ausgangsmaterial. Dieser gibt die gleichen Analysenwerte wie das Aldimid. Versucht man jedoch, ihn umzukrystallisieren, so erhält man sofort wieder den Schmelzpunkt des Hydratropaalldimids. Es liegen hier also sehr ähnliche Verhältnisse vor wie bei dem vorher beschriebenen Isomeren-Paar.

Molekulargewichts-Bestimmungen, die beim Diphenylvinylamin schon früher vorgenommen worden waren, haben ergeben, daß dieser Verbindung zweifellos das einfache Molekulargewicht zukommt. Beim Hydratropaalldimid konnte nach der kryoskopischen Methode keine Entscheidung über die Größe des Molekulargewichts erlangt werden. In verschiedenen Lösungsmitteln wurden Werte erhalten, die dem 1- bis 3-fachen Mol.-Gew. entsprachen. Nun ist bekannt, daß der Wasserstoff der Imid-Gruppe sehr dazu neigt, Wasserstoffbrücken zu bilden⁸⁾. Man kann deswegen annehmen, daß auch hier Wasserstoffbrücken Veranlassung zur Molekülassoziation geben. Eine weitere Untersuchung dieser Frage konnte noch nicht erfolgen.

*Es konnte erwartet werden, daß das Diphenylvinylamin bei der Acylierung acylierte Enamine liefern würde. In der Tat erhält man durch Acylierung

⁵⁾ B. **69**, 2106 [1936].

⁶⁾ B. **71**, 64 [1938].

⁷⁾ R. Behrend, C. Mayer u. Y. Buchholz, A. **314**, 200 [1900]; E. Knoevenagel, B. **32**, 853 [1899].

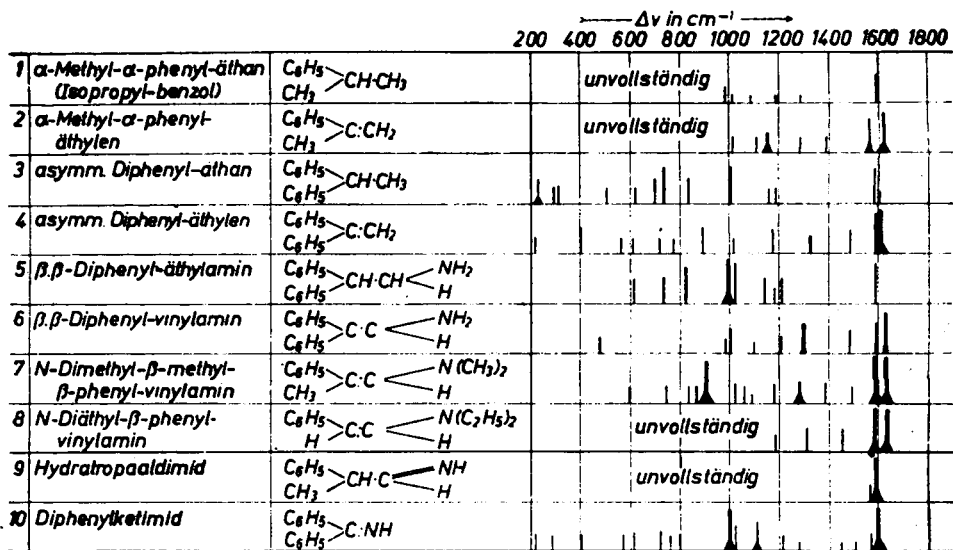
⁸⁾ Z. B.: L. Hunter u. I. A. Marriott, Journ. chem. Soc. London **1940**, 166.

bzw. Benzoylierung die schon früher auf andere Weise dargestellten Verbindungen *N*-Acetyl-⁹⁾ bzw. *N*-Benzoyl-diphenylvinylamin¹⁰⁾. Für die letztere war früher schon durch Ozonabbau ein Konstitutionsbeweis geführt worden. Es zeigte sich nun, daß Acyl-Derivate des Hydratropaaldimids ebenfalls zu Isochinolin-Derivaten kondensiert werden können. Dabei muß intermediär eine Umlagerung in die tautomere Enamin-Form erfolgen, und zwar entweder schon im Verlauf der Acylierung oder aber erst bei der Wasserabspaltung. Zur Klärung dieser Frage wurden das Benzoyl-Derivat des Hydratropaaldimids sowie das Acetyl-Derivat des Desoxybenzoinketimids, das *N*-Acetyl- α,β -diphenyl-vinylamin, der Ozonspaltung unterworfen. Im ersten Beispiel wurden Acetophenon und Formylbenzamid, im zweiten Benzaldehyd und Benzamid erhalten. Danach haben beide Verbindungen als Enamine vorgelegen, und die Umlagerung des Hydratropaaldimids erfolgt also bereits bei der Acylierung.

Ramanspektrographische Untersuchungen.

Die Messung der Molrefraktion hatte im Zusammenhang mit den erwähnten chemischen Befunden zwar den Beweis geliefert, daß das Diphenylvinylamin überwiegend als Enamin und das Hydratropaaldimid überwiegend als Imid vorhanden war, es blieb aber die Frage offen, ob nicht jeweils die tautomere Form zu einem gewissen Anteil im Gleichgewicht damit stünde. Es wurde deswegen versucht, die Raman-Spektren der fraglichen Stoffe aufzunehmen, um daraus vielleicht weitere und genauere Erkenntnisse zu erhalten. Wir haben insgesamt 14 neue Spektren bestimmt und haben diese

Tafel 1.



⁹⁾ W. Krabbe, H. H. Böhlk u. K. H. Schmidt, B. **71**, 69 [1938].

¹⁰⁾ W. Krabbe, B. **69**, 1571 [1936].

in Zusammenhang gebracht mit den bereits bekannten Spektren des β -Aminocrotonsäureesters und des *N*-Dimethyl-amino-crotonsäureesters. Diese letzteren beiden Substanzen wurden bereits von K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz⁴⁾ vermessen. Da hauptsächlich die Frage geprüft werden sollte, ob Enamin oder Imid vorliegt, war es also von besonderer Bedeutung, die Spektren vorzugsweise im Bereich von $1550\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, d. h. im Bereich der Doppelbindungslinien, zu untersuchen. Die meisten Aufnahmen konnten nur mit beträchtlichen Schwierigkeiten erhalten werden. Diese waren einerseits dadurch bedingt, daß sowohl Diphenylvinylamin und Hydratropaaldimid als auch die davon abgeleiteten *N*-Acyl-Verbindungen an sich feste und nur schwerlösliche Substanzen sind. Es konnten deswegen nur ähnlich schwach konz. Lösungen wie bei der Bestimmung der Molrefraktion benutzt werden. Andererseits war eine große Schwierigkeit gegeben durch eine starke Fluoreszenz des größten Teils der untersuchten Verbindungen. Diese Fluoreszenz konnte auch durch Verwendung verschiedenartigster Filter oftmals nicht zum Verschwinden gebracht werden. Aus den genannten Gründen konnte von einer Anzahl der Stoffe kein vollständiges Spektrum erhalten werden. Immerhin scheint uns aber in sämtlichen Fällen die Genauigkeit der erhaltenen Linien im angegebenen Bereich von $1550\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ausreichend, um aus ihrer Lage einen entsprechenden Schluß auf die Konstitution der zugrunde liegenden Verbindung ziehen zu können.

Als erste Verbindung haben wir das Phenyl-methyläthan (Tafel 1, Nr. 1) untersucht. Dieses zeigt in normaler Weise im Bereich der Doppelbindungs-linien eine Linie bei 1590 cm^{-1} , die der Phenylgruppe zuzuordnen ist. Demgegenüber sind im Spektrum des Phenyl-methyl-äthylens (Tafel 1, Nr. 2) im gleichen Bereich erwartungsgemäß zwei Linien zu finden; die erste etwas schwächere bei 1561 cm^{-1} , die zweite bei 1620 cm^{-1} . Die erstere ist eindeutig dem Benzolkern zuzuschreiben, die letztere der olefinischen Doppelbindung. Nicht so übersichtlich wie bei den eben besprochenen beiden Verbindungen liegen die Verhältnisse beim nächsten Stoffpaar: Diphenyl-äthan und *asym.*-Diphenyläthylen (Tafel 1, Nr. 3 u. 4). Analog dem vorigen Stoffpaar sollten hier ebenfalls beim Äthylen-Derivat 2, beim Äthan-Derivat hingegen nur 1 Linie im Bereich der Doppelbindungsfrequenzen zu finden sein. Während das Diphenyläthylen der Erwartung entspricht, zeigt das Diphenyläthan eigentümlicherweise gleichfalls zwei Linien, von denen die eine bei 1609 cm^{-1} allerdings recht schwach ist. Die andere bei 1585 cm^{-1} entspricht in ihrer Intensität und Lage völlig der Phenyllinie des Diphenyl-äthylens. Trotz dieser Anomalie ist eine Unterscheidung im fraglichen Bereich möglich.

Das Diphenyläthylamin (Tafel 1, Nr. 5) zeigt als Äthan-Derivat in normaler Weise nur die eine Linie des Benzolkernes bei 1593 cm^{-1} . Das entsprechende Äthylen-Derivat hierzu ist das Diphenylvinylamin (Tafel 1, Nr. 6). In diesem Spektrum wäre also eine weitere Linie, entsprechend der C:C-Doppelbindung, zu erwarten. Tatsächlich tritt diese Linie bei 1628 cm^{-1} in stärkerer Intensität als die Phenyllinie auf.

Die tautomere Form des Diphenylvinylamins, das Diphenylacetaldimid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}:\text{CH}:\text{NH}$, müßte ebenfalls im Gebiet der Doppelbindungsfrequenzen zwei Linien zeigen, von denen die eine zum Unterschied vom oben besprochenen Enamin der C:N-Doppelbindung zuzuordnen wäre. Um eine genaue Unterscheidung der Lagen der Doppelbindungs-Linien bei Enaminen einerseits und

Imiden andererseits zu ermöglichen, erschien uns das auf dem Gebiet der imid-enamin-automeren Verbindungen vorliegende, insbesondere von K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz⁴⁾ erarbeitete Material nicht auszureichen. Wir haben uns deswegen bemüht, weitere, möglichst einfache Vergleichskörper aufzubauen und deren Spektren festzustellen. Zunächst haben wir das *N*-Dimethyl-phenyl-methyl-vinylamin (Tafel 1, Nr. 7) synthetisiert. Diese Verbindung kann ebenso wie das von Mannich⁵⁾ bereits beschriebene *N*-Diäthyl-phenyl-vinylamin (Tafel 1, Nr. 8) nur in der Enaminform vorliegen, da es nicht tautomeriefähig ist. Für beide Körper wurden Spektren erhalten, die in weitgehender Übereinstimmung mit dem des Diphenylvinylamins zwei Linien im Doppelbindungsbereich zeigen, und zwar Nr. 7 bei 1590 und 1630 cm^{-1} , Nr. 8 bei 1596 und 1635 cm^{-1} . Da diese beiden Vergleichssubstanzen als Flüssigkeiten in homogenem Zustand gemessen werden konnten, wurden die Spektren in wesentlich besserer Qualität erhalten, als es beim Diphenylvinylamin möglich war.

Wenn somit die drei Enamine der Tafel 1, Nr. 6, 7 u. 8, eine Übereinstimmung der Lage der Linien für den Doppelbindungsbereich zeigen, so ist nunmehr beim Spektrum des Hydratropaaldimids (Tafel 1, Nr. 9) zu erkennen, daß hier eine deutliche Verschiebung der Lage der Doppelbindungs-linien auftritt. Man findet eine schwächere bei 1565 cm^{-1} und eine stärkere bei 1589 cm^{-1} . Die Frequenzen sind also hier etwa um 30–40 cm^{-1} nach unten verschoben. Daß diese Verschiebung tatsächlich ihren Grund in der Tatsache hat, daß im Spektrum Nr. 9 ein wirkliches Aldimid vorliegt, läßt sich dadurch beweisen, daß im Spektrum des Diphenylketimids (Tafel 1, Nr. 10), welches nicht tautomeriefähig ist, eine gleiche Erniedrigung der Doppelbindungsfrequenzen auftritt. Das Raman-Spektrum, das kürzlich von R. Cantera¹¹⁾ als das des Diphenylketimids beschrieben wurde, ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Spektrum des zur Synthese dieses Körpers benutzten Ausgangsmaterials Benzophenon. Diese Tatsache wäre dadurch zu erklären, daß dort Benzophenondampf mit Ammoniak im glühenden Rohr zur Reaktion gebracht wurde und das zur Messung benutzte Präparat zur Hauptsache aus nichtumgesetztem Benzophenon bestanden hat. Wir haben an Stelle des eben genannten, von Mignonac¹²⁾ beschriebenen Verfahrens das von A. Hantzsch u. F. Kraft¹³⁾ benutzt, welches vom Diphenyldichlormethan ausgeht und über das wohldefinierte und gut kristallisierte Hydrochlorid des Imids verläuft.

Wir haben uns nun weiterhin mit der Konstitution der acylierten Basen beschäftigt, um festzustellen, wann die vorhin schon erwähnte Umlagerung des Aldimids bei der Wasserabspaltung in die tautomere Form erfolgen würde. Deswegen wurde untersucht, ob sich die Raman-Spektren derartiger Acylbasen zwanglos entweder in die Reihe der Spektren vom Enamin- oder vom Imid-Typ einfügen lassen würden. Zunächst wurde das *N*-Acetyldiphenylvinylamin (Tafel 2, Nr. 3) aufgenommen. Daß es sich hier um ein Enamin handeln würde, war sehr wahrscheinlich, da das entsprechende Benzoylprodukt früher¹⁴⁾ bereits durch die Ergebnisse der Ozonisierung als Enamin erkannt worden war. Das Spektrum zeigte zwei Linien bei 1604 cm^{-1}

¹¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **210**, 480 [1940].

¹²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **169**, 239 [1919].

¹³⁾ B. **24**, 3516 [1891].

¹⁴⁾ B. **71**, 75 [1938].

Tafel 2.

		$\Delta \nu$ in cm^{-1}											
		200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800											
1	$\beta\beta$ -Diphenyl-vinylamin	$\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$											
2	Hydratropaaldimid	$\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH} - \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$											
3	<i>N</i> -Acetyl- $\beta\beta$ -diphenyl-vinylamin	$\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NHCOCH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$											
4	<i>N</i> -Acetyl- β -methyl- β -phenyl-vinylamin	$\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NHCOCH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$											
5	<i>N</i> -Acetyl- $\alpha\beta$ -diphenyl-vinylamin	$\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NHCOCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$											
6	β -Amino-crotonsäure-äthylester	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} > \text{H} - \text{C} : \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$											
7	β -Dimethylamino-crotonsäure-äthylester	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} > \text{H} - \text{C} : \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$											
8	β -Acetylamino-crotonsäure-äthylester	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} > \text{H} - \text{C} : \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NHCOCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$											

und 1623 cm^{-1} . Ihre Ausdeutung kann zwanglos in der gleichen Weise erfolgen, wie bei den bereits besprochenen Verbindungen des Enamin-Typs. Das Acylierungsprodukt des Hydratropaaldimids (Tafel 2, Nr. 4) zeigt gegenüber dem der freien Base eine Erhöhung der beiden fraglichen Linien um 27 bzw. 63 cm^{-1} . Demgegenüber ist die Erhöhung der beiden gleichen Linien beim Übergang vom Diphenylvinylamin zum *N*-Acetyl-diphenylvinylamin nur 12 bzw. 5 cm^{-1} . Der viel größere Unterschied in der Verschiebung der Doppelbindungslinien beim Übergang von 2 nach 4 gegenüber 1 nach 3 spricht dafür, daß bei der Acylierung des Hydratropaaldimids eine Änderung der Konstitution erfolgt ist. Im übrigen läßt die neue Lage der Linien eine weitgehende Annäherung an den Enamin-Typ erkennen.

Das Desoxybenzoinketimid ist bisher als freie Base in reinem Zustand nicht erhalten worden. Möglicherweise liegt es dort wirklich als Ketimid vor. Mit Sicherheit kann dagegen nach unseren Untersuchungen gesagt werden, daß sein Acetylderivat in der Enamin-Form vorliegt, denn einerseits liefert die Ozonisierung als Spaltprodukte Benzaldehyd (bzw. Benzoesäure) und Benzamid und andererseits wird ein Raman-Spektrum mit zwei Doppelbindungslinien bei 1590 und 1626 cm^{-1} (Tafel 2, Nr. 5) erhalten, die ohne weiteres die Verwandtschaft mit den übrigen Enamin-Spektren erkennen lassen.

Die in den Tafeln 1 u. 2 zusammengestellten Raman-Spektren lassen also zwei Typen von Verbindungen erkennen: Enamine und Ket- bzw. Ald-imide. Der von K. W. F. Kohlrausch⁴⁾ ramanspektrographisch untersuchte β -Amino-crotonsäureester liefert nun ein Spektrum, dessen Linienlage und -zahl sich nicht ohne weiteres decken mit den hier aufgestellten Spektrentypen (Tafel 2, Nr. 6). Kohlrausch schließt aus der Zahl der Doppelbindungslinien des Spektrums auf das Vorliegen eines Gemisches von Enamin- und Ketimid-Form. Er stützt sich dabei insbesondere auf das Vorliegen von nur einer Doppelbindungslinie beim *N*-Dimethylaminocrotonsäureester (Tafel 2, Nr. 7), der infolge der Substitution am Stickstoff nur in der Enamin-

Form vorliegen kann. K. v. Auwers ist auf Grund seiner refraktometrischen Messungen zu dem Ergebnis gekommen, daß der Aminocrotonsäureester zumindest überwiegend in der Enamin-Form vorliegen muß. Wir haben in einer Reihe von Beispielen der Imid-Enamin-Tautomerie die Ergebnisse der refraktometrischen sowie ramanspektrographischen Messungen verglichen und sind zu folgendem Ergebnis gekommen: Das Diphenylvinylamin, das mit Sicherheit als reines Enamin — auch in Lösung — anzusehen ist, zeigt eine Exaltation von 5.85 (diese sowie die folgenden für die Natriumlinie gemessen). Der β -Aminocrotonsäureester zeigt nur eine Exaltation von 2.60. Dagegen zeigt der Diäthylaminocrotonsäureester eine solche von 3.35. Letzterer muß zwangsläufig als reines Enamin vorliegen. Die niedere Exaltation des Aminocrotonsäureesters stimmt also mit der Deutung seines Raman-Spektrums als dem eines Gleichgewichts gut überein. In einem weiteren Beispiel findet man völlig analoge Verhältnisse. Aminoäthyliden-aceton zeigt eine Exaltation von 3.56 und einen Raman-Befund, der auf ein Gleichgewicht schließen läßt. Dagegen beträgt der Wert der Exaltation beim Diäthylaminoäthyliden-aceton 4.55. Für die beiden genannten Stoffpaare gilt also, daß der höhere Wert der Exaltation dann erreicht wird, wenn durch Fixierung der beiden H-Atome am Stickstoff nur die reine Enamin-Form vorliegen kann. Andererseits entspricht den niederen Exaltationswerten ein Raman-Befund, der auf ein Gleichgewicht schließen läßt. K. v. Auwers hat gezeigt¹⁵⁾, daß spektrochemische Messungen durchaus einen quantitativen Anhalt bezüglich der Verteilung eines Tautomerie-Gleichgewichtes liefern können. Seine refraktometrischen Messungen beim Acetessigester lieferten Daten, die in guter Übereinstimmung standen mit den auf titrimetrischem Wege ermittelten. Es ist möglich, daß auch auf dem Gebiet der Imid-Enamin-Tautomerie ähnliche Ergebnisse erhalten werden können. Wir werden diese Frage näher prüfen.

Das Hydratropaaldimid hat sich als ein reines Aldimid erwiesen, aus dem durch eine Acetylierung die reine Enamin-Form dargestellt werden kann. Wenn es nach diesem sowie den oben besprochenen anderen Beispielen so schien, als ob die Enamin-Form in den acylierten Verbindungen außerordentlich begünstigt sei, so konnte man erwarten, daß auch im Beispiel des Aminocrotonsäureesters eine Acylierung eine reine Enamin-Form entstehen lassen und damit das Gleichgewicht zum Verschwinden bringen würde; d. h. das Raman-Spektrum eines *N*-Acyl-aminocrotonsäureesters sollte demjenigen eines reinen Enamins ähnlich sein. Wir haben aus diesen Gründen den schon bekannten *N*-Acetyl-aminocrotonsäureester¹⁶⁾ hergestellt und sein Spektrum aufgenommen (Tafel 2, Nr. 8). Tatsächlich tritt im Bereich der Doppelbindungsfrequenzen im Gegensatz zum β -Aminocrotonsäureester nur noch eine Linie auf, die in ihrer Lage von 1624 cm^{-1} gut mit der Lage der C:C-Doppelbindungen in den Enaminen übereinstimmt. Das wesentlich verminderte Streuvermögen gegenüber der nichtacylierten Base läßt uns eine Zuordnung der Linien im genannten Sinn zulässig erscheinen. Dieses Ergebnis halten wir für eine weitere Stütze der Anschauung von Kohlrausch und Pongratz⁴⁾, daß der flüssige β -Aminocrotonsäureester ein Gemisch der beiden tautomeren Formen ist.

¹⁵⁾ B. 64, 2748 [1931]; A. 426, 161 [1921].

¹⁶⁾ N. Collie, A. 226, 309 [1884]; E. Benary, B. 42, 3915 [1909].

Während nach den beschriebenen Ergebnissen das Diphenylvinylamin fraglos in der Enamin-, das Hydratropaaldimid in der Imid-Form vorliegt, konnten acylierte Derivate von Enaminen sowie von Imiden bisher nur in der Enamin-Form vorgefunden werden. Auf Grund des vorhandenen Materials läßt sich erkennen, daß in den acylierten Basen die Enamin-Form zumindest stark bevorzugt ist, wenn nicht gar stets vorliegt. Für alle bisher hier untersuchten Fälle läßt sich die Regel aufstellen: Ketimide (bzw. Aldimide), soweit sie überhaupt einer Tautomerisierung zur Enamin-Form fähig sind, lagern sich bei der Acylierung in das entsprechende Enamin um.

Die chemischen Eigenschaften des Hydratropaaldimids sind denen des Diphenylvinylamins in mancherlei Beziehung recht ähnlich; besonders in bezug auf die Säureempfindlichkeit. Der gleiche Befund, wie er hier an 2 Vertretern aus beiden Stoffklassen erhalten wurde, dürfte Geltung haben für weitere Vertreter von Imiden sowie Enaminen. Unter diesen Umständen halten wir es für unzulässig, allein aus chemischen Reaktionen eine Folgerung auf die Konstitution in diesem oder jenem Sinne zu ziehen, wie es in der Vergangenheit des öfteren geschehen ist. Es wird vielmehr stets notwendig sein, physikalische Methoden mitherananzuziehen, um eine eindeutige Entscheidung erzielen zu können.

Wir haben die Konstitutionsbeweise für die genannten Verbindungen sowohl durch eine Reihe von chemischen als auch physikalischen Untersuchungen geführt. Bei der Bewertung der einzelnen benutzten Verfahren in ihrer Anwendbarkeit auf die hier vorliegenden Fälle möchten wir der Ozonisierung sowie der Molrefraktion ganz besonderen Wert beimessen. Auf die verschiedenen großen Schwierigkeiten, die sich der Herstellung von Raman-Aufnahmen entgegenstellten, ist schon hingewiesen worden. Die Qualität eines Teils dieser Aufnahmen hätte nicht als ausreichend angesehen werden können, um aus ihnen allein wesentliche Schlüsse auf die Konstitution der fraglichen Verbindungen zu ziehen. Da sie sich jedoch widerspruchlos in das mit den vorgenannten Verfahren erhaltene Bild einordnen, tragen wir keine Bedenken, sie in diesem Zusammenhang trotz ihrer Unvollkommenheit als weiteres Beweisstück auszuwerten. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, um, statt wie bisher verdünnte Lösungen, die festen krystallisierten Stoffe selbst für die Herstellung von Raman-Spektren zu benutzen.

Der eine von uns (P.) dankt der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Beschreibung der Versuche.

Hydratropaaldimid.

5 g Hydratropaaldehyd werden auf 0° abgekühlt und mit 10 ccm bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methanol versetzt. Es tritt unter schwacher Erwärmung alsbald Fällung ein. Man läßt im geschlossenen Gefäß über Nacht stehen, wobei ein dicker krystallinischer Niederschlag gebildet wird. Man saugt ab und wäscht mit wenig Methanol nach. Ausbeute an Rohprodukt 4.1 g vom Schmp. 110–112°. Zur weiteren Reinigung kann aus wenig heißem Äthanol umkrystallisiert werden. Dabei ist das Präparat zweckmäßig in das siedende Lösungsmittel einzutragen, da längeres Erhitzen mit Alkohol dem Aldimid schadet. Nach dem Umkrystallisieren besitzt die

Substanz einen Schmp. von 114—115° unter Zersetzung. Etwa noch anhaftender Hydratropaaldehyd-Geruch kann durch Waschen mit Essigester beseitigt werden.

Ozonisierung: 3.1 g reines Hydratropaalddimid werden in 25 ccm Cyclohexan aufgeschlämmt. Es wird so lange Ozon eingeleitet, bis die pulvrige Substanz in ein gelbes Öl verwandelt ist. Das Lösungsmittel wird im Vak. abdestilliert und das zurückbleibende Öl 10 Min. mit Wasser gekocht. Nach dem Abkühlen wird ausgeäthert, der Ätherauszug getrocknet und im Vak. eingedampft. Ausb. 3 g rötliches Öl, welches stark nach Hydratropaaldehyd riecht und mit Ammoniak Hydratropaalddimid bildet. Mit Phenylhydrazin entsteht kein festes Produkt.

Umlagerung: 2.5 g Hydratropaalddimid werden in 100 ccm 20-proz. methanolischer Kalilauge aufgeschlemmt. Unter ständigem Rühren erhitzt man 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Die Lösung färbt sich dabei schwach gelb. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und der Niederschlag 2-mal mit Methanol gewaschen. Ausb. 2.1 g, Schmp. 143—145°. U. U. kann eine weitere Reinigung durch Waschen mit siedend heißem Äthanol erzielt werden. Der Schmelzpunkt läßt sich dann bis auf 147° steigern.

Ozonisierung des Umlagerungsproduktes: Die Ozonisierung wurde mit 2 g Substanz in 25 ccm Cyclohexan während 4 Stdn. durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte entsprechend der des Ozonids aus dem Hydratropaalddimid. Wesentliche Unterschiede im Ergebnis konnten gegenüber dort nicht festgestellt werden. Als Hauptprodukt der Ozonisierung wurde wie dort Hydratropaaldehyd erhalten.

Diphenylvinylamin aus Diphenylacetaldehyd.

0.55 g Diphenylacetaldehyd werden mit 5 ccm methylalkoholischem Ammoniak versetzt. Man läßt 24 Stdn. stehen und gibt u. U. 1 Tropfen Wasser zu. Es fällt eine weiße Krystallmasse aus, die nach dem Absaugen und vorsichtigem Trocknen bei 110° schmilzt. Nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus Äthanol oder Ligroin schmilzt die Substanz bei 142°. Rohausb.: 93% d. Theorie.

N-Dimethyl-[β -methyl- β -phenyl-vinyl]-amin.

20 ccm Hydratropaaldehyd werden unter Kühlung mit 40 ccm einer etwa 20-proz. Dimethylaminlösung vermischt. Dabei tritt schwache Erwärmung sowie gelbe Färbung auf. Nach 24 Stdn. werden überschüssiges Dimethylamin und Methanol abdestilliert und der Rückstand im Vak. unter Stickstoff vorsichtig fraktioniert. Durch mehrmalige Wiederholung wurde eine Fraktion erhalten, die bei 80—82° farblos übergang. Ausbeute an reinem Produkt 3.5 g.

Jodmethylat: Zu einem Ansatz der gleichen Art wie zur Herstellung der freien tertiären Base werden nach dem Abdestillieren des überschüssigen Dimethylamins und Methylalkohols 17 ccm Methyljodid unter ständigem Rühren langsam zugegeben. Wegen starker Erwärmung des Gemisches nimmt das Zutropfen etwa 45 Min. in Anspruch. Nach dem Erkalten erstarrt alles zu einem dicken Krystallbrei. Man läßt über Nacht stehen, filtriert ab und wäscht die Krystalle erst mit Äther, dann mit Aceton. Ausb. 20 g.

312.8 mg verbr. 10.1 ccm n_{10} -Natriumthiosulfat.

Ber. J 130.9 mg. Gef. J 130.5 mg.

N-Benzoyl-[β -methyl- β -phenyl-vinyl]-amin.

Man gibt 7.5 g Hydratropaalimid unter Schütteln allmählich zu einem Gemisch von 30 ccm Benzoylchlorid und 30 ccm Essigester. Die Lösung färbt sich gelb und scheidet unter leichter Erwärmung einen weißen Niederschlag aus. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen werden zur Zersetzung überschüssigen Benzoylchlorids 50 ccm Methanol zugegeben. Man kocht auf, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Nach Abkühlen und Zugabe von weiteren 50 ccm Essigester wird mit Wasser mehrfach extrahiert. Die Esterlösung wird nach dem Abtrennen mit Pottasche getrocknet und eingedampft. Das zurückgebliebene Öl krystallisiert bald nach Zusatz von wenig Petroläther. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt die Verbindung bei 148°. Ausb. 4 g. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus Benzinomethyl-phenyl-methyl-carbinol durch Wasserabspaltung¹⁷⁾ erhaltenen Präparat zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Ozonspaltung: Man übergießt 1 g feingepulverte Substanz mit 30 ccm wasserfreier Ameisensäure und leitet 2 Stdn. Ozon durch. Man dampft auf dem Wasserbad im Vak. bei etwa 50° ein. Der ölige Rückstand wird beim Versetzen mit Petroläther krystallin. Man verreibt den festen Anteil etwa 10-mal mit neuem Petroläther. Die vereinigten Extrakte hinterlassen beim Eindampfen ein gelbes Öl. Man nimmt dieses mit dem gleichen Volumen Alkohol auf und versetzt mit 0.5 g Phenylhydrazin. Nach 24-stdg. Stehenlassen bei 0° saugt man das gebildete Phenylhydrazon ab. Rohprodukt: 0.632 g (71% d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol schmilzt die Verbindung bei 104°. Ein Mischschmelzpunkt mit Acetophenon-Phenylhydrazon zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Der Rückstand des Petrolätherauszuges kann aus 70-proz. Äthanol oder aus Benzol umkrystallisiert werden. Die Verbindung schmilzt dann bei 112° und gibt mit Formylbenzamid keine Schmelzpunktserniedrigung.

N-Acetyl-[α , β -diphenyl-vinyl]-amin.

Zu einem Rohprodukt von Desoxybenzoin-ketimid, welches aus 10 ccm Benzylchlorid, 4 g Magnesium und 50 ccm Äther mit 5 ccm Benzonitril hergestellt worden ist, läßt man 10 g Essigsäureanhydrid zutropfen und erwärmt zum Sieden. Nach dem Erkalten scheiden sich bei Zugabe von etwas Methanol Krystalle von *N*-Acetyl-[α , β -diphenyl-vinyl]-amin aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol zeigen sie einen Schmp. von 174—176°.

4.445 mg Sbst.: 13.185 mg CO₂, 2.480 mg H₂O. — 3.795 mg Sbst.: 0.2058 ccm N (23.5°, 720 mm).

C₁₆H₁₅ON. Ber. C 80.90, H 6.33, N 5.91. Gef. C 80.72, H 6.22, N 5.91.

Ozonspaltung: Eine Lösung von 1 g der Verbindung in 20 ccm wasserfreier Ameisensäure wird 2 Stdn. ozonisiert. Nach dem Abdampfen der Ameisensäure bei 50° im Vak. hinterbleibt ein gelbliches Öl. Beim mehrmaligen Extrahieren mit Petroläther bei 20° krystallisiert der Rest. Die Petrolätherauszüge ergeben nach dem Eindampfen 0.5 g eines stark nach Benzaldehyd riechenden Öles. Die Hauptmenge des Aldehyds war jedoch zu Benzoesäure weiter oxydiert worden, die durch Schmelz- bzw. Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

¹⁷⁾ B. 73, 655 [1940].

Der Rückstand des Petrolätherauszugs zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin sowie aus Äthanol den Schmp. 128°. Ein Mischschmelzpunkt mit Benzamid ergab keine Erniedrigung.

Beschreibung der Ramanspektren.

- 1) Isopropyl-benzol (Taf. 1, Nr. 1) $C_6H_5CH(CH_3)_2$ (A. Seher).
Kamera $f = 27$ cm, Platte ISS, t verschieden, mit Filter, Untergrund schwach.
 $\Delta\nu$: 611(s), 732(s), 988(St.), 1014(m), 1086(s), 1186(s), 1285(m), 1593(St.), 2881(m), 2970(st.br.), 3052(St.br.).
- 2) α -Methyl- α -phenyl-äthylen (Taf. 1, Nr. 2) $C_6H_5C(CH_3):CH_2$ (E. Polzin).
Kamera $f = 27$ cm, Platte ISS, t verschieden, mit Filter, Untergrund schwach.
 $\Delta\nu$: 610(s.), 725(m), 989(St.), 1015(s), 1146(s), 1391(s), 1590(SS.), 1619(SS.), 2872(St.), 3055(St.br.).
- 3) *asymm.*-Diphenyl-äthan (Taf. 1, Nr. 3) $(C_6H_5)_2CH.CH_3$ (E. Polzin).
Kamera $f = 27$ cm, Platte ISS, $t = 48$ Stdn., mit Filter, Untergrund schwach.
 $\Delta\nu$: 160(s.br.), 234(s.br.), 294(m), 315(s), 580(m), 620(m), 694(s), 730(St.), 828(s), 1003(St.), 1155(m), 1184(m), 1585(s), 1609(m), und C-H-Frequenzen.
- 4) *asymm.*-Diphenyl-äthylen (Taf. 1, Nr. 4) $(C_6H_5)_2C:CH_2$ (E. Polzin).
Kamera $f = 27$ cm, Platte ISS, t verschieden, ohne Filter, Untergrund mittel.
 $\Delta\nu$: 218(m), 403(s), 563(m), 610(m), 715(m), 774(m), 891(s), 1016(m), 1172(s), 1321(m.br.), 1483(s), 1592(St.), 1602(SS.), 2840(s), 2910(St.br.), 3048(St.br.).
- 5) β,β -Diphenyl-äthylamin (Taf. 1, Nr. 5) $(C_6H_5)_2CH.CH_2.NH_2$ (E. Polzin).
Kamera $f = 27$ cm, Platte ISS, t verschieden, mit Filter, Untergrund schwach.
 $\Delta\nu$: 611(s), 730(s), 824(St.), 988(SS.), 1019(St.), 1135(s.), 1176(m), 1206(s), 1593(St.), 2957(St., br.), 3050(St., br.).
- 6) β,β -Diphenyl-vinylamin (Taf. 1, Nr. 6) $(C_6H_5)_2C:CH.NH_2$ (E. Polzin u. A. Seher).
Kamera $f = 27$ cm, Platte ISS, t verschieden, mit Filter, Untergrund mittel.
 $\Delta\nu$: 474(3), 985(3), 1004(5), 1096(2), 1206(3), 1294(6b), 1484(4), 1588(6), 1628(8b).
- 7) *N*-Dimethyl- $[\beta$ -methyl- β -phenyl-vinyl]-amin (Taf. 1, Nr. 7) $C_6H_5(CH_3)_2C:CH.N(CH_3)_2$ (A. Seher).
Kamera $f = 12$ cm, Platte ISS, t verschieden, mit Filter, Untergrund schwach.
 $\Delta\nu$: 396(2), 741(2), 832(2), 861(2), 908(8), 1018(3), 1051(2), 1084(1), 1174(3), 1278(4), 1377(3), 1486(2), 1590(10), 1630(10) und C-H-Frequenzen.
- 8) *N*-Diäthyl- $[\beta$ -phenyl-vinyl]-amin (Taf. 1, Nr. 8) $C_6H_5CH:CH.N(C_2H_5)_2$ (A. Seher).
Kamera $f = 12$ cm, Platte ISS, t verschieden, mit Filter, Untergrund stark.
 $\Delta\nu$: 1186(4), 1304(6), 1449(5), 1596(7), 1635(8), und C-H-Frequenzen.
- 9) Hydratropa-aldimid (Taf. 1, Nr. 9) $C_6H_5.CH(CH_3).CH:NH$ (A. Seher).
Kamera $f = 12$ cm, Platte ISS, t verschieden, mit Filter, Untergrund stark.
 $\Delta\nu$: 1565(4), 1589(10).
- 10) Benzophenon-ketimid (Taf. 1, Nr. 10) $(C_6H_5)_2C:NH$ (A. Seher).
Kamera $f = 12$ cm, Platte ISS, $t = 10$ Stdn., mit Filter, Untergrund mittel.
 $\Delta\nu$: 220(4), 285(3), 403(2), 570(3), 612(4), 717(4), 758(3), 798(2), 1000(8), 1026(5), 1104(6), 1213(3), 1276(1), 1445(1), 1500(2), 1565(4), 1600(10), 2920(4), 3030(8).
- 11) *N*-Acetyl- $[\beta,\beta$ -diphenyl-vinyl]-amin (Taf. 2, Nr. 3) $(C_6H_5)_2C:CH.NH.CO.CH_3$ (A. Seher).
Kamera $f = 12$ cm, Platte ISS, t verschieden, mit Filter, Untergrund mittel.
 $\Delta\nu$: 1119(8), 1177(3), 1207(4), 1401(1), 1604(2), 1623(8), (1755(0))?
- 12) *N*-Acetyl- $[\beta$ -methyl- β -phenyl]-vinylamin (Taf. 2, Nr. 4) $C_6H_5(CH_3)C:CH.NH.CO.CH_3$ (A. Seher).
Kamera $f = 12$ cm, Platte ISS, t verschieden, mit Filter, Untergrund stark.
 $\Delta\nu$: 1592(5), 1652(7), 1720(1).

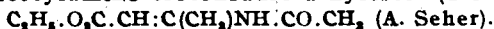
- 13) *N*-Acetyl- $[\alpha.\beta$ -diphenyl-vinyl]-amin (Taf. 2, Nr. 5) $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).NH.CO.CH_3$ (A. Seher).

Kamera $f = 12$ cm, Platte Isochrom, t verschieden, mit Filter, Untergrund stark.
 $\Delta\nu$: 1029(4), 1436(3), 1590(6), 1626(8) und C-H-Frequenzen.

- 14) β -Amino-crotonsäure-äthylester (Taf. 2, Nr. 6) $C_2H_5.O_2C.CH:C(CH_3).NH_2$ (K. W. F. Kohlrausch).

- 15) β -Dimethylamino-crotonsäure-äthylester (Taf. 2, Nr. 7) $C_2H_5.O_2C.CH:C(CH_3).N(CH_3)_2$ (K. W. F. Kohlrausch).

- 16) β -Acetyl-amino-crotonsäure-äthylester (Taf. 2, Nr. 8)



Kamera $f = 12$ cm, Platte ISS, t verschieden, mit Filter, Untergrund mittel.

$\Delta\nu$: 1018(4), 1157(1), 1264(3), 1336(3), 1624(8), 1689(5), 1722(0) und C-H-Frequenzen.

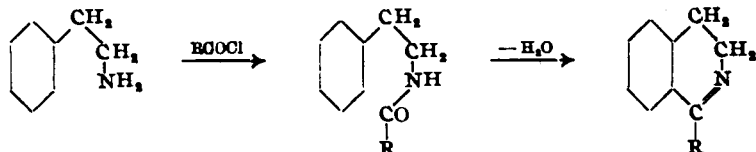
**268. Walter Krabbe, Karl-Heinz Schmidt*)
 und Wolf Eisenlohr: Über einen neuen Weg zur Synthese von
 Isochinolin-Derivaten (V. Mitteil.***) über Synthese von Isochinolin-
 Derivaten).**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.]

(Eingegangen am 12. November 1941.)

Es gibt eine ganze Reihe von Verfahren, um das Ringsystem des Isochinolins mit oder auch ohne Substituenten zu synthetisieren¹⁾. Wenn es somit auf den ersten Blick scheinen könnte, daß genügend Möglichkeiten vorliegen, um beliebige Isochinolin-Derivate darzustellen, so ist bei näherer Betrachtung doch festzustellen, daß dem Experimentator durchaus Grenzen in dieser Beziehung gesetzt sind; denn von den bestehenden Verfahren eignen sich hauptsächlich nur zwei zur Herstellung einer jeweils größeren Zahl von Derivaten, während die anderen weniger verallgemeinerungsfähig sind.

Das erste der beiden genannten Verfahren stammt von Bischler und Napieralski²⁾. Seine Durchführung ist aus der folgenden Formelreihe ohne weiteres ersichtlich:



Dihydroisochinolin-Derivat.

Das zweite von Decker³⁾ aufgefundene Verfahren unterscheidet sich vom vorigen durch Verwendung von Aldehyden an Stelle der Acylhalogenide.

*) Dissertat. T. H. Berlin 1938.

) IV. Mitteil.: B. **78, 656 [1940].

1) Literaturzusammenstellung siehe z. B. bei B. B. Dey u. Govindachari, Arch. Pharmaz. **275**, 383 u. 397 [1937].

2) B. **26**, 1903 [1893].

3) A. **395**, 299 [1913].