

Dezsö Korbonits, Sándor Holly* und Kálmán Harsányi

Reaktion des Cotarnons mit Ammoniak Entstehung und Umwandlungen des Cotarnimins, einer stabilen Araldimin-Base

Aus dem Pharmazeutischen und Chemischen Werk Chinoi und dem Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften*, Budapest

(Eingegangen am 10. Juli 1970)



Bedingt durch eine Konkurrenz der Vinyl- und Formylgruppe entsteht bei der Reaktion des Cotarnons (**2**) mit Ammoniak unter 20° eine stabile kristalline Araldimin-Base **8**, bei 80° dagegen durch Cyclisierung Norcotarnin (**4**). Aufgrund präparativer und spektroskopischer Untersuchungen wird angenommen, daß **4** nicht durch eine innermolekulare Cyclisierung des Imins **8**, sondern durch Ammoniakaddition an die Vinylgruppe von **2** und nachfolgende Kondensation entsteht.

Reaction of Cotarnone with Ammonia

Formation and Transformations of Cotarnimine, a Stable Araldimine Base

Due to a competition of the vinyl and formyl group cotarnone (**2**) reacts with ammonia at temperatures below 20° to give a stable araldimine base **8**, whereas at 80° norcotarnine (**4**) is formed by cyclisation. As supported by preparative and spectroscopic evidence, **4** is not formed by internal cyclisation of the imine **8**, but presumably by addition of ammonia to the vinyl group of **2** and subsequent condensation.

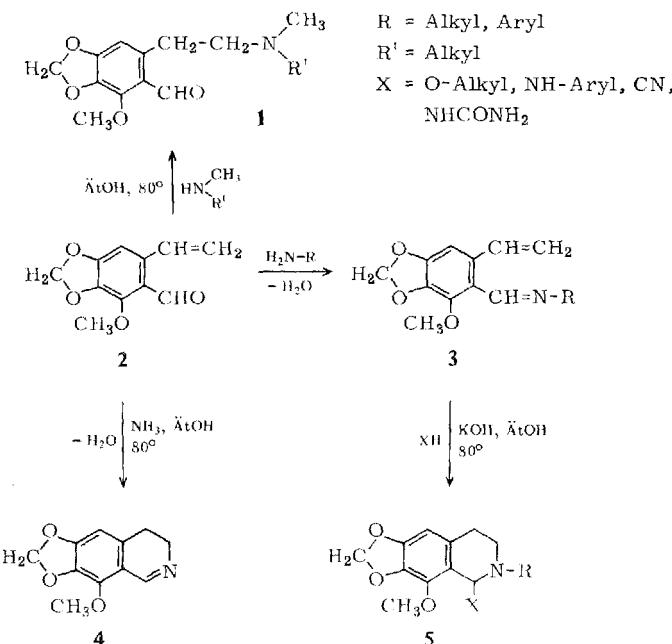


Das Cotarnon (**2**), das man als ein Phenologes des Acroleins auffassen kann, bildet nach unseren früheren Untersuchungen mit primären Aminen vorwiegend Schiffsche Basen (**3**). Anschließend kann eine Reaktion der Vinyl-Seitenkette folgen, bei der Pseudobasen mit Isochinolinring entstehen^{1a–d, 2)}. Sekundäre Amine addieren dagegen an die Vinylgruppe von **2** und bilden Aminoaldehyde (**1**)³⁾. Die Reaktion von **2** mit alkoholischem Ammoniak unter Druck bei 80° ergab Norcotarnin (**4**)^{1e)}; über die nähere Untersuchung der mit Wasseraustritt verbundenen Ringschlußreaktion berichten wir im folgenden.

1) 1a) D. Beke, K. Harsányi und D. Korbonits, Acta chim. Acad. Sci. hung. **13**, 377 (1957), C. A. **52**, 14616d (1958); 1b) **19**, 259 (1959), C. A. **54**, 2387c (1960); 1c) **19**, 267 (1959), C. A. **54**, 2388a (1960); 1d) **20**, 407 (1959), C. A. **54**, 12173i (1960); 1e) **16**, 439 (1958), C. A. **53**, 5267c (1959).

2) D. Korbonits und K. Harsányi, Chem. Ber. **99**, 267, 273 (1966).

3) D. Beke, D. Korbonits und R. M. Kornis, Liebigs Ann. Chem. **26**, 6225 (1959).



Die Ergebnisse mit primären und sekundären Aminen deuten darauf hin, daß der nucleophile Angriff des Ammoniaks sowohl die Formyl- als die Vinylgruppe von **2** betreffen kann. Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten sollte eine Untersuchung der Reaktion unter milden Bedingungen erbringen.

Wenn man **2** mit ammoniakalischem Äthanol bei 0–20° schüttelt, geht es bald in Lösung, und nach einigen Stunden im Kühlschrank kristallisieren große farblose Prismen aus. Die gleiche Verbindung entsteht nach langem Röhren einer Suspension von **2** in wäßrigem Ammoniak. Elementaranalyse, Molekulargewicht, chemisches Verhalten und spektroskopische Eigenschaften sprechen für eine Araldimin-Base, d. h. 6-Methoxy-4,5-methylendioxy-2-vinyl-benzaldimin, Cotarnimin (**8**).

Unter analogen Bedingungen bilden aromatische Aldehyde Hydrobenzamide^{4,5)}, Araldimine entstehen nur bei sehr hoher Ammoniak-Konzentration, z. B. in flüssigem Ammoniak⁶⁾. Die Gegenwart von Aldimin im Gleichgewicht bei der Reaktion von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Ammoniak in verdünnter methanolischer Lösung wurde in neuerer Zeit von *McLeod* und *Crowell*^{7,8)} aufgrund kinetischer und spektroskopischer Befunde demonstriert; die Isolierung des Imins gelang jedoch nicht. Die mit flüssigem Ammoniak oder auf Umwegen (durch Reduktion von Benzonitrilen) hergestellten Araldimine sind sehr unbeständig, sie werden durch Luftfeuchtigkeit zersetzt und polymerisieren rasch oder wandeln sich unter Ammoniakverlust zu Hydrobenzamiden um^{9,10)}.

⁴⁾ M. A. Laurent, Liebigs Ann. Chem. **21**, 130 (1837).

⁵⁾ Y. Ogata, A. Kawasaki und N. Okumura, J. org. Chemistry **29**, 1895 (1964).

⁶⁾ H. H. Strain, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1558 (1927).

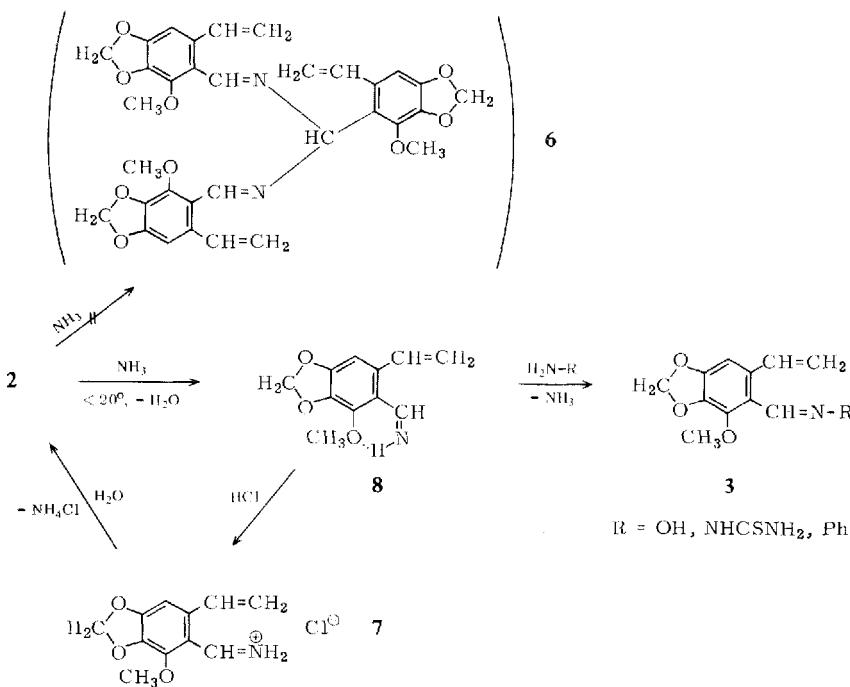
⁷⁾ R. K. McLeod und T. J. Crowell, J. org. Chemistry **26**, 1094 (1961).

⁸⁾ T. J. Crowell und R. K. McLeod, J. org. Chemistry **32**, 4030 (1967).

⁹⁾ T. L. Folbert und B. Houston, J. org. Chemistry **28**, 695 (1963).

Das Cotarnimin (8) ist relativ beständig. An der Luft und in kaltem Wasser zersetzt es sich nach längerer Zeit nur geringfügig, im verschlossenen Glasrohr kann es mehrere Jahre ohne Zersetzung aufgehoben werden.

Im Gegensatz zur Base **8** erleidet das im wasserfreien Medium bereitete Hydrochlorid **7** in wäßriger Lösung augenblicklich Hydrolyse.

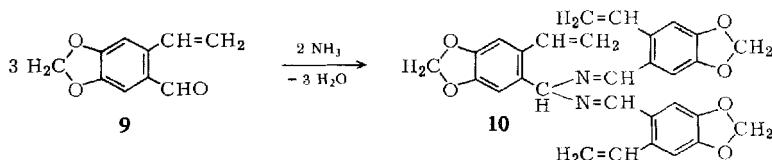


Carbonyl-Reagenzien liefern bei gleichzeitigem Ammoniakverlust die entsprechenden Aldehyd-Derivate. So entsteht beim Erhitzen von **8** in Äthanol mit Hydroxylamin das Oxim¹⁰⁾, mit Thiosemicarbazid das Thiosemicarbazone¹⁰⁾, mit Anilin das Anil^{1a)}.

Versuche, aus **2** oder **8** mit den für die Herstellung von Hydrobenzamiden geeigneten Methoden^{4,5,11)} ein entsprechendes „Hydrocotarnamid“ (**6**) zu gewinnen, blieben erfolglos. Wir erklären dieses Resultat mit der durch die zweifache *ortho*-Substitution verursachten sterischen Hinderung, demonstriert an einem Stuart-Briegleb-Molekülmodell. Andererseits können die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes durch eine innermolekulare Wasserstoffbrücke von der Iminogruppe zur benachbarten Methoxygruppe und Wechselwirkungen mit den anderen Substituenten des aromatischen Ringes zur Stabilität des Cotarnimins beitragen. Dafür spricht, daß Hydrastal (**9**) unter denselben Bedingungen Hydrohydrastamid (**10**) ergab.

10) W. Roser, Liebigs Ann. Chem. **249**, 164 (1888).

11) F. Sachs und P. Steinert, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1733 (1904).



Als Vergleichssubstanz zur spektroskopischen Untersuchung des Cotarnimins diente *N*-Methyl-cotarnimin (3, R = CH₃)^{1c}, die UV-Spektren der beiden Verbindungen stimmen fast überein.

Im IR-Spektrum (KBr) von **8** tritt die NH-Valenzschwingung bei 3353/cm auf; diese Bande fehlt im Spektrum (KBr) des Methylimins. Während bei **8** die aromatischen Gerüstschnüre und die Schwingungen der mit diesen konjugierten Vinyl-(C=C-) und C=N-Doppelbindungen bei 1610/cm gemeinsam auftreten, kann man bei dem Methylimin die Gerüstschnüre (1602/cm) und die C=N-Valenzschwingungen (1645/cm) getrennt beobachten; die Vinyl-Valenzschwingungen erscheinen als eine Schulter der aromatischen Bande bei 1622/cm.

Das Zusammenfallen der Banden bei der Verbindung **8** kann mit der Bildung eines sechsgliedrigen Ringes interpretiert werden.

Weiter haben wir untersucht, ob Norcotarnin (**4**) durch eine intramolekulare Cyclisierung des Imins **8** entsteht, d. h. ob die Iminogruppe mit dem β -Kohlenstoff der Vinylgruppe bei gleichzeitiger Übertragung eines Wasserstoffatoms auf den α -Kohlenstoff eine Bindung bilden kann, oder ob bei höheren Temperaturen die Addition des Ammoniaks an die Vinylgruppe dominiert.

Bei nucleophilen Additionen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen und ihre Vinyllogen ist die temperaturabhängige Konkurrenz der Carbonyl- und Vinylgruppe wohlbekannt; höhere Temperaturen begünstigen Addition an eine zur Carbonylgruppe konjugierte Doppelbindung. So bildet z. B. Methyl-vinyl-keton mit Cyanwasserstoff bei 5-10° α -Vinyl-milchsäurenitril, bei 80° dagegen Lävulinsäurenitril¹².

Erhitzen des Cotarnimins wie bei der Reaktion des Cotarnons mit wenig Wasser enthaltendem Äthanol unter Druck ergab Norcotarnin, doch die spärliche Löslichkeit des Imins erforderte eine verlängerte Reaktionszeit. Im wasserfreien Medium fand dagegen kein Ringschluß statt, was gegen eine unmittelbare intramolekulare Addition an die Vinylgruppe des Cotarnimins (**8**) sprach.

Um die eventuellen Zwischenprodukte des Ringschlusses präparativ isolieren zu können, führten wir eine Reihe von Versuchen unter Druck aus. Cotarnon (**2**) wurde mit ammoniak-haltigem Äthanol in verschlossenen Röhrchen in einem Wasserbad von 80° erhitzt, und die Ansätze wurden nach verschiedenen Reaktionszeiten aufgearbeitet. Hierbei konnten wir nur das Ausgangsmaterial **2** und Norcotarnin (**4**) gewinnen (Abbildung 1). Auf diese Weise konnte man die Geschwindigkeit der Norcotarninbildung abschätzen, aber es war nicht möglich, die angenommenen Zwischenprodukte zu isolieren. Diese sind wahrscheinlich nur in Lösung im Gleichgewicht existenzfähig.

Der im abgeschlossenen System in homogener Phase und relativ langsam verlaufende Ringschluß kann gut IR-spektroskopisch verfolgt werden: Eine Lösung von **2** in

¹²⁾ E. O. Leupold und H. Volmann, Dtsch. Reichs-Pat. 691 621, C. A. 35, 4041c (1941).

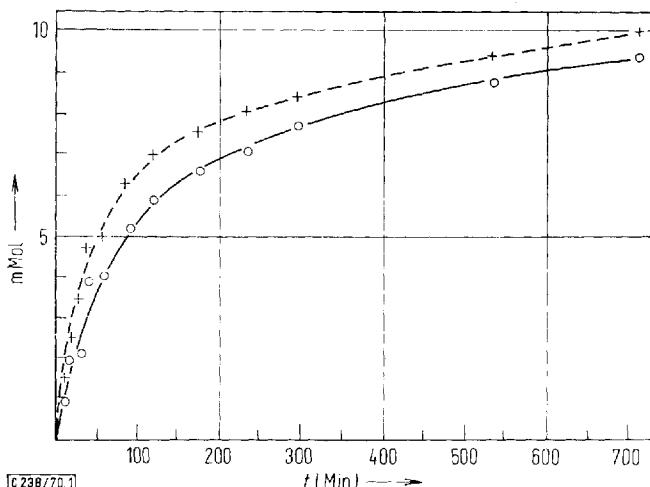


Abbildung 1. Vergleich der Entstehung von Norcotarnin (4) —○—○— und der Verbrauch von Cotarnon (2) —+—+—+— in Äthanol bei 80°. $[Cotarnon]_0 = 0.01$ Mol, $[Ammoniak]_0 = 0.1$ Mol

einer verschlossenen Küvette in ammoniak-haltigem Äthanol wurde bei 80° gehalten. In bestimmten Zeitabständen wurden zwei charakteristische Bereiche des IR-Spektrums registriert (1700–1500 und 1300–1200/cm; Abbild. 2).

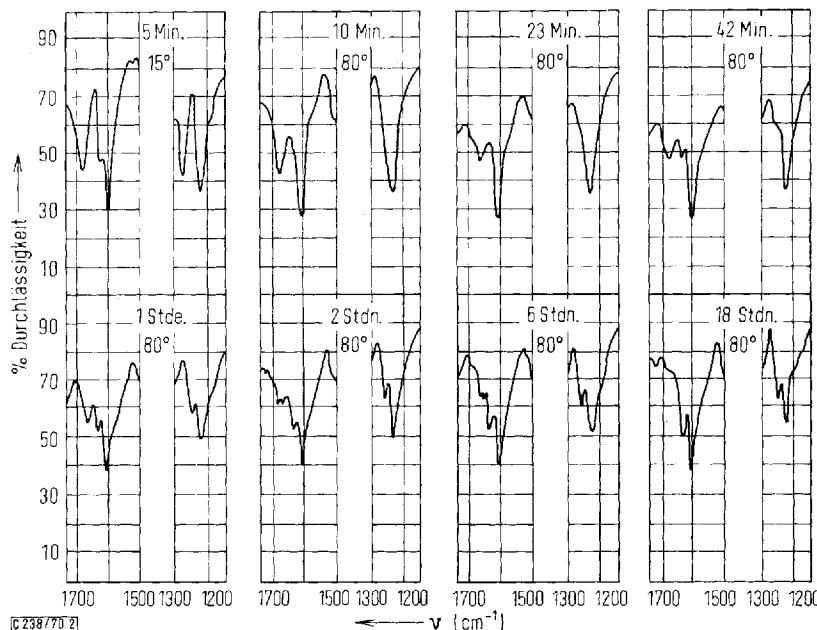
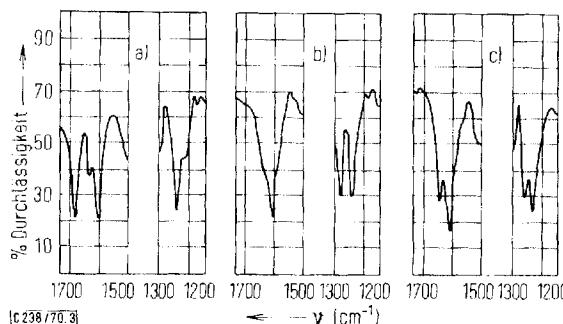


Abbildung 2. IR-Teilspektren, aufgenommen während einer Reaktion von Cotarnon (2) mit Ammoniak in Äthanol; Cotarnon $c_0 = 0.5$ Mol/l, Ammoniak $c_0 = 5$ Mol/l, $d = 20\mu$



Abbild. 3. IR-Teilspektren von 2, 8 und 4.

a) **2** in Äthanol, $c = 0.5 \text{ Mol/l}$, $d = 20 \mu$; b) **8** in ammoniak-haltigem Äthanol, $c = 0.5 \text{ Mol/l}$, Ammoniak $c = 5 \text{ Mol/l}$, $d = 20 \mu$; c) **4** in ammoniak-haltigem Äthanol, $c = 0.5 \text{ Mol/l}$, Ammoniak $c = 5 \text{ Mol/l}$, $d = 20 \mu$

In einer kalten Lösung von Cotarnon (**2**) in ammoniak-haltigem Äthanol treten unmittelbar nach dem Auflösen (5 Min., 15°) die für die Carbonylgruppe von **2** charakteristische Bande bei 1685/cm (Abbild. 3a) und die für Cotarnimin (**8**) kennzeichnende Bande bei 1277/cm (Abbild. 3b) auf. Nach 10 Min. Erwärmen ist das Spektrum charakteristisch verändert (Abbild. 2). Aus diesem Spektrum bei 80° (10 Min.) kann man die folgende Schlüsse ziehen:

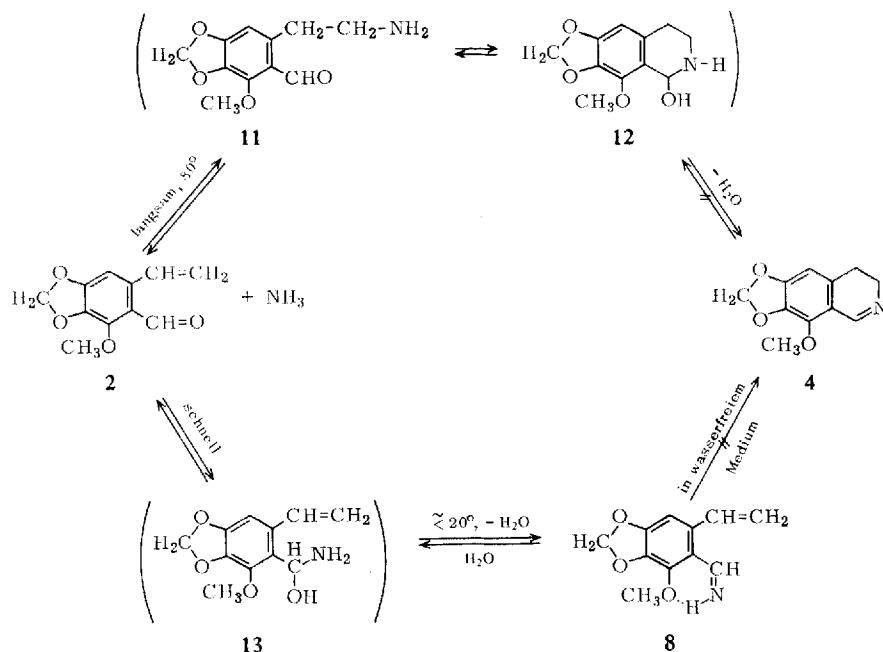
- 1) Im System ist kein Cotarnimin vorhanden (die Absorption von **8** bei 1277/cm fehlt).
- 2) Das Fehlen der Banden bei 1250 und 1640/cm schließt das Vorhandensein wesentlicher Mengen von Norcotarnin (**4**) aus (Abbild. 3c).

Mit fortschreitender Reaktion nimmt die Intensität der Carbonylbande bei 1685/cm allmählich ab (Abbild. 2) und die für **4** charakteristischen Absorptionen (1250 und 1640/cm) nehmen entsprechend zu.

Aufgrund der Änderung der erwähnten Maxima kann man die Entstehung von **4** gut verfolgen, und die Bildung von **8** durch eine intramolekulare Cyclisierung kann eindeutig ausgeschlossen werden. In Lösung existiert **8** nur in der Kälte, beim Erwärmen zeigt das Spektrum die Anwesenheit eines eine Carbonylgruppe enthaltenden Produktes (**2**, **11** oder vielleicht **12**). Nach Angaben der Literatur und aufgrund unserer präparativen und spektroskopischen Ergebnisse können die Umwandlungsmöglichkeiten im Cotarnon/Ammoniak-System gemäß nachfolgendem Schema dargestellt werden.

Der Angriff des Ammoniaks ergibt in einer schnellen Reaktion als erstem Schritt Aldehydammoniak **13**, aus dem durch Wasserabspaltung in der Kälte das Imin **8** entsteht.

Bei höherer Temperatur wird das Gleichgewicht umgekehrt, und nach dem Prinzip der konjuguierten Addition sekundärer Amine³⁾ entsteht in einem relativ langsamen Schritt wahrscheinlich erst der Aminoaldehyd **11**, der durch eine innere Schiffsche Kondensation über **12** in das Dihydroisochinolin **4** übergeht.



In wasserfreiem Medium besteht die Möglichkeit einer reversiblen Reaktion von **8** und damit der Bildung von **13** und **2** bzw. **11** und **12** nicht, was für das Ausbleiben des Ringschlusses eine befriedigende Erklärung liefert.

Für wertvolle Hilfe bei den physiko-chemischen Untersuchungen sagen wir Fräulein *I. Szabó*, Dr. *G. Horváth*, Dr. *A. Dávid* und Dr. *L. Láng*, für die Mikroanalysen Herrn *I. Remport* unseren besten Dank.

Beschreibung der Versuche¹³⁾

1) Reaktion des Cotarnons (**2**) mit Ammoniak bei niedriger Temperatur; 6-Methoxy-4,5-methylenedioxy-2-vinyl-benzaldimin (*Cotarnimin*) (**8**)

a) Eine Suspension von 2.06 g (10 mMol) in 20 ccm ammoniak-haltigem Äthanol (85 mg NH_3/ccm , 100 mMol NH_3) wurde bei $10 - 15^\circ$ solange geschüttelt, bis eine homogene Lösung entstanden war (ca. 5 Min.). Beim Stehenlassen im Kühlschrank kristallisierte aus der klaren Lösung bald das *Imin* **8** in großen farblosen Prismen aus; nach 2 Tagen saugte man die Kristalle ab, wusch mit Äthanol und danach mit Ätber nach. Ausb. 2.0 g (97.5%), Schmp. $128 - 130^\circ$.

UV (Dioxan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) 251 (4.24) und 296 nm (3.72); λ_{\min} ($\lg \epsilon$) 278 nm (3.67). — IR (KBr): 3353, 1610 und 1277/cm.

¹³⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Unicam SP-800, die IR-Spektren mit dem Zeiss UR-10- und UR-20-Spektrometer aufgenommen.

UV (Dioxan) von *N*-Methyl-cotarnimin (**3**, R = CH₃): λ_{max} (lg ε) 251 (4.26) und 294 nm (3.76); λ_{min} (lg ε) 275 nm (3.68).

C₁₁H₁₁NO₃ (205.2) Ber. C 64.38 H 5.40 N 6.38

Gef. C 64.37 H 5.23 N 6.60

Mol.-Gew. 210 (kryoskop. in Benzol), 205 (Massenspektrum)

b) 2.06 g (10 mMol) **2** wurden bei Raumtemp. mit 50 ccm konz. wäßrigem *Ammoniak* in einem verschlossenen Glasgefäß 48 Stdn. geschüttelt, wobei eine Suspension von **8** entstand. Die gelbliche Kristallmasse wurde abfiltriert, mit Wasser, wenig Äthanol und Äther gewaschen und das etwas klebrige Produkt (1.95 g, 95%, Schmp. 124–127°) rasch aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem unter a) gewonnenen Produkt 127–129°. Die Spektren der beiden Produkte stimmen überein.

8 ist sehr schwer löslich in Wasser, mäßig in Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, gut in Dioxan, Chloroform und Dimethylformamid. Es polymerisiert beim Erhitzen in wäßrigem Alkali. Es löst sich leicht in organischen Säuren wie Essigsäure und Ameisensäure und augenblicklich in wäßrigen Säuren, aber hydrolysiert nach einigen Sekunden, wobei das wasserunlösliche **2** ausfällt.

Cotarnimin-hydrochlorid (7)

a) 2.05 g (10 mMol) **8** löste man bei Feuchtigkeitsausschluß in 20 ccm 12% *Chlorwasserstoff* enthaltendem absol. Äthanol unter gelindem Erwärmen. Zur roten Lösung gab man nach Erkalten bis zur Trübung absol. Äther (etwa 20 ccm) und danach einige Tropfen Äthanol bis zum Verschwinden der Trübung. Beim Reiben begann die Kristallisierung des gelben *Hydrochlorids*. Nach 2 Tagen im Kühlschrank wurde es rasch abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet, 2.2 g (91%), Schmp. 151°.

IR: NH-Bandensystem 3400–2100/cm; im Gegensatz zur Base **8** fehlt bei **7** die scharfe NH-Bande bei 3353/cm, während eine breite Absorption bei 1610/cm aufspaltet und die C= N[⊕]-Schwingung und die aromatische Gerüstschwingung getrennt bei 1635 bzw. 1610/cm auftreten.

C₁₁H₁₂NO₃]Cl (241.7) Ber. Cl 14.67 N 5.79 Gef. Cl 14.46 N 5.5

b) Eine Lösung von 2.05 g (10 mMol) **8** in trockenem Dioxan ergab mit trockenem *Chlorwasserstoff* 2.35 g (97%) des *Hydrochlorids*, Schmp. 149–151°, welches mit dem unter a) bereiteten Präparat identisch war.

7 löst sich mäßig in Methanol, Äthanol, wenig in Chloroform, schlecht in Äther und Benzol. Die gelben Kristalle lösen sich erst schnell in Wasser mit roter Farbe, danach entfärbt sich plötzlich die Lösung bei gleichzeitiger Trübung und Ausscheidung von mikrokristallinem **2**.

*Reaktion von **8** mit Oxo-Reagenzien*

a) *Cotarnon-oxim* (**3**, R = OH): Eine Suspension von 2.05 g (10 mMol) **8** in absol. Äthanol wurde mit einer Lösung von 0.66 g (20 mMol) *Hydroxylamin* in 20 ccm absol. Äthanol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen gab man 20 ccm Wasser zu, worauf das *Oxim*, 1.92 g (87%) vom Schmp. 127–129° bald kristallisierte. Misch-Schmp. mit **8** ergab eine Depression von 15°. Das Produkt war mit dem nach *Roser*¹⁰⁾ aus **2** hergestellten Oxim identisch.

b) *Cotarnon-anil* (**3**, R = Phenyl): Eine Suspension von 2.05 g (10 mMol) **8** in 30 ccm Äthanol wurde mit 0.93 g (10 mMol) *Anilin* 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die dabei durch den Kühler entweichenden Gase wurden durch 0.1 n *HCl* geleitet. Titrierung

nach beendeter Reaktion mit Alkali ergab einen Verbrauch von fast 10 mMol Salzsäure. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank waren orangefarbene Kristalle des *Anils* auskristallisiert, 2.5 g, 89%, Schmp. 90°, identisch mit dem aus **2** hergestellten *Anil*^{1a}.

c) *Cotarnon-thiosemicarbazon* (**3**, R = NHCSNH₂): 2.05 g (10 mMol) **8** und 0.91 g (10 mMol) *Thiosemicarbazid* ergaben nach einstündigem Kochen in 40 ccm 50proz. wäßrigem Äthanol 2.70 g (97%) *Thiosemicarbazon*^{1c} vom Schmp. 174°.

2) *Reaktion von Hydrastal* (**9**) mit Ammoniak; 4,5-Methylendioxy-1-[bis-(4,5-methylendioxy-2-vinyl-benzylidenamino)-methyl]-2-vinyl-benzol, „*Hydro-hydrastamid*“ (**10**): 1.76 g (10 mMol) **9** wurden in einem verschlossenen Glasgefäß solange mit 20 ccm *ammoniak-haltigem* Äthanol geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht waren farblose Nadeln (1.51 g, 89%) vom Schmp. 133° auskristallisiert. Umkristallisieren aus *ammoniak-haltigem* Äthanol ändert den Schmp. nicht.

IR (KBr): Keine NH-Bande (im Spektrum von **8** bei 3353/cm).

C₃₀H₂₄N₂O₆ (508.5) Ber. C 70.85 H 4.75 N 5.51

Gef. C 70.56 H 4.51 N 5.78 Mol.-Gew. 512 (kryoskop. in Benzol)

3) *Reaktion von Cotarnon* (**2**) mit Ammoniak bei 80° unter Druck; Untersuchung der Entstehung von 8-Methoxy-6,7-methylendioxy-3,4-dihydro-isochinolin, *Norcotarnin* (**4**)

a) *Mit ammoniak-haltigem Äthanol*: Bei der Darstellung von **4** mit Kaliumhydroxid als Katalysator tritt eine geringe Polymerisation auf^{1e}. Bei dem folgenden Verfahren ist die Aufarbeitung einfacher, und die Ausbeuten sind höher.

Eine Lösung von 20.6 g (0.1 Mol) **2** in 200 ccm *ammoniak-haltigem* Äthanol (85 mg/ccm, 1 Mol) wurde bei 80° im Autoklaven 15 Min. geschüttelt und noch weitere 15 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Die orangefarbene Lösung klärte man mit A-Kohle, filtrierte und dampfte i. Vak. ein. Das zurückbleibende Öl erstarrte, Ausb. 20.4 g (100%), Schmp. 82–88°. Aus Benzol/Leichtbenzin (1 : 10) 18.0 g (88%), Schmp. 90–91°.

b) *In 96 proz. Äthanol*: Eine Suspension von 2.05 g (10 mMol) **8** in 20 ccm 96 proz. Äthanol wurde im Bombenrohr unter gelegentlichem Umschütteln bei 80° erhitzt. Das Imin löste sich, abgesehen von etwas Bodensatz, in 8–10 Stdn. auf. Nach weiterem Erhitzen für 15 Stdn. dampfte man die Lösung i. Vak. ein. Die halbkristalline Masse (Schmelzbereich 40–60°) gab nach Extraktion mit Benzin 1.62 g (79%) **4** vom Schmp. 88–89°.

Erhitzen von 8 im wasserfreien Medium: Bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser entstand aus dem Imin **8** kein **4**, obwohl die Reaktionsdauer auf 48 Stdn. verlängert wurde. Ein Teil des Ausgangsmaterials wandelte sich in nicht identifizierbare, wahrscheinlich polymere Substanzen um. Ein negativer Versuch verlief wie folgt: Eine Suspension von 2.05 g (10 Mol) **8** in 20 ccm trockenem Äthanol wurde im Bombenrohr unter gelegentlichem Umschütteln 48 Stdn. auf 80° erhitzt, wobei nur ein Teil des Imins in Lösung ging. Nach Eindampfen i. Vak. erhielt man eine klebrige Masse, die nach Durcharbeiten mit verd. Salzsäure abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Aus dem Filtrat wurde beim Alkalisieren kein Niederschlag erhalten (enthielt keine Base **4**). Aus der zurückgebliebenen Masse konnte man nach Trocknen durch Extraktion mit Äthanol 0.5 g **2** gewinnen. Der Rückstand ist nach Trocknen ein von 50–160° schmelzendes polymeres Material, das in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Versuchsreihe zur Ermittlung der Entstehungsgeschwindigkeit von 4: 2.06 g (10 mMol) **2** wurden in 20 ccm *ammoniak-haltigem* Äthanol (85 mg NH₃/ccm, etwa 100 mMol) im Bombenrohr auf 80° erhitzt. In den ersten Min. wurde das Rohr geschüttelt. In bestimmten Zeitabständen wurden die Bombenrohre mit Eiswasser gekühlt, geöffnet und der Inhalt mit 6 ccm

Essigsäure versetzt. Nach Abdestillieren des Äthanols i. Vak. verrieb man den breiigen Rückstand mit 20 ccm Wasser, saugte ab und wusch mit wenig Wasser nach. Das rohe **2** wurde nach Trocknen im Vakuumexsiccator gewogen, Schmp. 65–69°. Das Filtrat wurde mit 10proz. Natriumhydroxid alkalisiert, mit 20 ccm Benzol in drei Portionen extrahiert, die Benzollösungen wurden getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende erstarrende Öl, rohes **4**, Schmp. 80–88°, wurde gewogen (Abbild. 1).

*IR-Spektroskopische Verfolgung der Umwandlung **2** → **4**:* Man löste 1.03 g (5 mMol) **2** in 10 ccm ammoniak-haltigem Äthanol (85 mg NH₃/ccm, 50 mMol) durch Schütteln (etwa 5 Min.), füllte die klare Lösung in eine Natriumchlorid-Küvette ($d = 20 \mu$) und verschloß sie hermetisch. Die Kontrollküvette wurde mit ammoniak-haltigem Äthanol gefüllt. Mit einem heißen Luftstrom stellte man die Temperatur der Küvetten auf 75–80° ein und registrierte in gewissen Zeitabständen die Absorption in zwei charakteristischen Regionen (1700–1500 und 1300–1200/cm) (Abbild. 2). Die Reaktionszeiten wurden aufgrund der präparativen Versuche ausgewählt. Die Aufnahme der Spektren bei höheren Wellenzahlen wurde durch die Eigenabsorption des Äthanols und des Ammoniaks verhindert.

[238/70]