

oder Salicylsäure gebildet hat, doch ist es nach analogen Vorgängen¹⁾ nicht ausgeschlossen, da neben α -Dichlorhydrin auch α -Monochlorhydrin als primäres Product vorhanden sein konnte, dass dieser Ester aus α -Monochlorhydrin und Salicylsäurechlorid unter Umlagerung eines Chloratoms sowie unter Abspaltung von Wasser entstand.

Der Salicylsäure-Dichlorhydrinester bildet, aus Alkohol krystallisiert, weisse säulenförmige Krystalle vom spec. Gewicht 1.331, welche zu einer öllartigen Flüssigkeit bei ca. 44^o C. schmelzen und schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Verreiben fettartige Beschaffenheit annehmen. Die Substanz ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, aber kaum in Wasser löslich.

Ich bin im Begriff, die neben diesem Ester entstehenden flüssigen Producte zu untersuchen, sowie auch mit Metaoxybenzoesäure, Paraoxybenzoesäure etc. in gleicher Weise Versuche zu unternehmen.

Berlin, den 16. Februar 1891.

89. F. Klingemann und W. F. Laycock:

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf die Oxylepidene¹⁾.

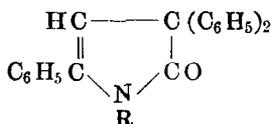
(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem haben Japp und Klingemann²⁾ die zwischen dem $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol und dem sogenannten nadelförmigen Oxylepiden, dem Dibenzoylstilben, herrschende Analogie durch genaue Vergleichung einer Reihe von Reactionen beider ungesättigten γ -Diketone klar gelegt. Namentlich haben sie gezeigt, dass die beiden aus diesen Diketonen durch Erhitzen entstehenden isomeren Verbindungen der Klasse der Lactone zugehören und dass sie ihre Bildung einer Wanderung der Phenylgruppen innerhalb des Moleküls verdanken, die an die Bildung der Benzilsäure aus dem Benzil erinnert. In zwei Punkten wurde jedoch in der vorher erwähnten Arbeit die Analogie zwischen den beiden Verbindungsreihen noch nicht festgestellt, nämlich in ihrem Verhalten gegen Ammoniak und Amine und gegen Phenylhydrazin. Letztere Reaction wird von dem einen von uns in Bälde näher beschrieben werden, über erstere erlauben wir uns an dieser Stelle zu berichten.

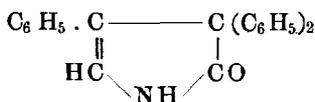
¹⁾ Auszug aus einer im Journ. Chem. Soc. 1891 p. 140 erschienenen Mittheilung.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1890, p. 662; diese Berichte XXIII, Ref. 637.

Die Einwirkung von alkoholischen Lösungen von Ammoniak und primären Aminen auf das $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol und das aus demselben durch Erhitzen entstehende Triphenylcrotolacton ist bereits von Japp und Klingemann untersucht worden. Die Reaction zwischen dem Dibenzoylstyrol und der Base erfolgt stets unter Austritt von einem Molekül Wasser. Während aber bei Bildung der Derivate der primären Amine ohne Zweifel die Umlagerung innerhalb des Moleküls glatt und ohne Auftreten von Zwischenproducten erfolgt und sie alle der Constitutionsformel



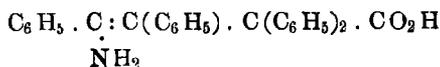
entsprechen, bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak zunächst eine Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}$, die durch Erhitzen in die isomere Verbindung



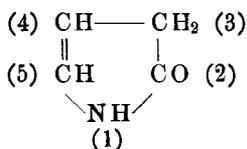
übergeht.

Eben dieselbe Verbindung entsteht aus Triphenylcrotolacton und Ammoniak; das Lacton liefert dagegen mit primären Aminen Additionsproducte, Alkylamine der entsprechenden γ -Ketonsäure, die beim Erhitzen unter Wasserverlust in die Lactame übergehen. Diese Lactame nun sind identisch mit den oben erwähnten aus Dibenzoylstyrol und primären Aminen entstehenden Verbindungen.

Bei unseren Untersuchungen über Dibenzoylstilben hat sich nun auch in diesem Falle die weitgehendste Uebereinstimmung gezeigt. Alle Reactionen verlaufen so überaus ähnlich, dass, wenn man für Dibenzoylstyrol und Triphenylcrotolacton Dibenzoylstilben und Tetraphenylcrotolacton einsetzt, das oben Gesagte auch für die hier zu beschreibenden Reactionen gilt. Wir wenden uns deshalb sofort zur Beschreibung der einzelnen Reactionen, indem wir auf die geringen Abweichungen von der Analogie bei den einzelnen Punkten aufmerksam machen werden. Was die Nomenclatur anbelangt, so schliessen wir uns der von Japp und Klingemann gebrauchten an, indem wir die Lactame nicht nach der ihnen zu Grunde liegenden γ -Amidotetra-phenylisocrotonsäure



benennen, sondern sie als Derivate des Pyrrolons



auffassen.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf
Dibenzoylstilben.

Dibenzoylstilben reagirt mit Ammoniak nach der Gleichung $C_{28}H_{20}O_2 + NH_3 = C_{28}H_{21}NO + H_2O$. Mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak auf 200° erhitzt, liefert es zwei Verbindungen der Formel $C_{28}H_{21}NO$, die sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden. Die schwerer lösliche wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und stellt so gelbe Täfelchen vom Schmelzpunkt 207° dar. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	86.92	—	86.82 pCt.
H	5.52	—	5.43 »
N	—	3.55	3.62 »

Die andere Verbindung, durch Wasser aus den Mutterlaugen gefällt und durch successives Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol gereinigt, schied sich aus letzterem Lösungsmittel in gelben Prismen vom Schmelzpunkt $180\text{--}182^\circ$ ab.

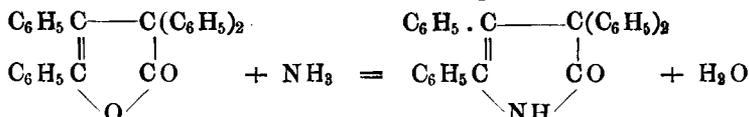
	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	87.03	86.83	—	86.82 pCt.
H	5.55	5.59	—	5.43 »
N	—	—	4.10	3.62 »

Indem wir diese Substanz im Diphenylamindampf auf 310° erhitzten, konnten wir sie in die eben beschriebene isomere Verbindung überführen. Durch ihren Habitus, ihren Schmelzpunkt und die Analyse wurde die Identität festgestellt.

Es verläuft also die Reaction zwischen Dibenzoylstilben und Ammoniak so wie die entsprechende Reaction beim Dibenzoylstyrol, nur mit dem Unterschiede, dass die zunächst entstehende leichter lösliche Verbindung schon bei der zur Reaction erforderlichen Temperatur theilweise in die isomere Verbindung übergeführt wird. Erstere nennen wir Dibenzoylstilbenimid, letztere ist 3-Diphenyl-4.5-diphenylpyrrolon, wie aus der folgenden Reaction hervorgeht.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Tetraphenylcrotonlacton.

Tetraphenylcrotonlacton (stafelförmiges Oxylepiden) giebt mit alkoholischem Ammoniak bei 200° nur 3-Diphenyl-4.5-diphenylpyrrolon. Die Reaction findet also nach der Gleichung statt:



Diese Verbindung ist identisch mit der oben beschriebenen vom Schmelzpunkt 207°.

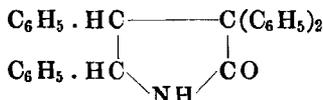
	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	87.08	86.74	—	—	86.82 pCt.
H	5.44	5.17	—	—	5.43 »
N	—	—	3.34	3.61	3.62 »

Reduction von Tetraphenylpyrrolon.

Die Reduction geschah mit Natrium in kochender amyalkoholischer Lösung. Das mit Wasser ausgewaschene und vom Amylalkohol durch Erhitzen im Vacuum befreite Reactionsproduct wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildete kleine bräunliche Nadeln vom Schmelzpunkt 237°.

	Gefunden			Berechnet für C ₂₃ H ₂₃ NO
	I.	II.	III.	
C	86.07	85.93	—	86.38 pCt.
H	5.99	5.96	—	5.91 »
N	—	—	3.46	3.60 »

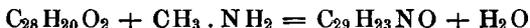
Diese Verbindung ist also durch Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen aus dem Tetraphenylpyrrolon gebildet worden und ist als Tetraphenylpyrrolidon der Formel



aufzufassen.

Einwirkung von Methylamin auf Dibenzoylstilben. Die Reaction wurde bei 200° in alkoholischer Lösung angestellt.

Es bildete sich nach der Gleichung



die Verbindung C₂₉H₂₃NO, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, Petroläther-Benzol und wiederum aus Alkohol analysenrein erhalten wurde.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	86.46	—	86.78 pCt.
H	5.70	—	5.74 »
N	—	3.76	3.49 »

Die Verbindung scheidet sich aus Alkohol in hellgelben dünnen Täfelchen vom Schmelzpunkt 161° aus. Sie ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in kaltem Benzol.

Einwirkung von Methylamin auf Tetraphenylcroto-lacton. Tetraphenylcroto-lacton wurde mit alkoholischem Methylamin auf zwischen 100° und 200° liegende Temperaturen erhitzt; in keinem Falle war es möglich, eine vollständige Reaction zu erzielen, denn neben dem gleich zu beschreibenden Reactionsproduct war stets noch viel unverändertes Tetraphenylcroto-lacton vorhanden. Durch Ausziehen mit kochendem Alkohol gelingt es indessen, das leicht lösliche Tetraphenylcroto-lacton von dem fast unlöslichen Reactionsproduct zu trennen. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig wurde letzteres gereinigt und in Form von kleinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 260° erhalten. Die Verbindung ist durch Addition von Methylamin an das Lacton entstanden und hat die Formel $C_{29}H_{25}NO_2$, wie die folgenden Analysen beweisen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	82.63	83.02	—	83.05 pCt.
H	5.90	6.00	—	5.97 »
N	—	—	3.36	3.34 »

Wir halten sie für das Methylamid der Benzoyltriphenylpropion-säure



Von dem entsprechenden Derivat der Benzoyldiphenylpropionsäure unterscheidet sich die Verbindung durch ihren sehr hohen Schmelzpunkt, ihre geringe Löslichkeit in Alkohol und ihre Beständigkeit beim Erhitzen. Es gelang uns nämlich nicht einmal beim Erhitzen auf 340°, sie in das Lactam der Säure überzuführen. Dagegen gelang es uns wohl, diese Reaction durch Destillation des Amids im Vacuum zustande zu bringen.

Destillation von Benzoyltriphenylpropiomethylamid.

Die Destillation geschah in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage im Graphitbad unter vermindertem Druck. Das roth gefärbte Destillat wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und in gelben Wäzchen vom Schmelzpunkt 158° erhalten.

