

0.2124 g lufttrockner Sbst.: 0.4364 g CO<sub>2</sub>, 0.1391 g H<sub>2</sub>O. — 0.2388 g Sbst.: 10.8 ccm N (8°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 56.03, H 7.39, N 5.45.

Gef. » 56.04, » 7.28, » 5.39.

Die Verbindung verliert im Verlauf von 14–20 Tagen beim Liegen an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure, rascher beim Erwärmen 1 Mol. Wasser unter Verwandlung in den *2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester*. Sie zeigt deshalb unscharf den Schmelzpunkt dieses Esters.

Wasserverlust beim Liegen an der Luft. 0.2660 g Sbst.: 0.0179 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. H<sub>2</sub>O 7.00. Gef. H<sub>2</sub>O 6.73.

Ebenso geht der Aminohexenondicarbonsäureester beim Auflösen in heissem Eisessig oder heissem Alkohol oder in verdünnten Mineralsäuren in das Pyrrolderivat über.

Beim Uebergiessen mit starker Natronlauge zerfällt er, wie oben schon erwähnt, unter Abgabe von Ammoniak.

Erwärmen mit Hydrazinhydrat führt ihn in *Bis-3-methylpyrazolon* über.

0.1235 g Sbst.: 31.5 ccm N (18°, 747 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 28.87. Gef. N 28.95.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, dass der Dimethylpyrroldicarbonsäureester weder mit Natronlauge Ammoniak abspaltet, noch mit Hydrazinhydrat in Bismethylpyrazolon übergeführt werden kann.

### 635. Paul Rabe: Ueber isomere Ammoniakderivate des Benzylidenbisacetessigesters.

(Benzyliden-acetessigester- $\beta$ -aminocrotonsäureester oder Phenyl-Aminoheptenondicarbonsäureester.)

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

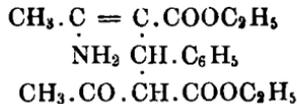
(Eingegangen am 31. December.)

Aus Gründen, welche später an anderer Stelle erörtert werden sollen, habe ich das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf die drei stereoisomeren Benzylidenbisacetessigeste<sup>1)</sup> in Angriff genommen. Von einem dieser isomeren Ester, dem  $\beta_1$ -Ester vom Schmp. 150°, hat schon Hantzsch<sup>2)</sup> im Jahre 1885 festgestellt, dass er »unter

<sup>1)</sup> Rabe, Ann. d. Chem. 313, 129.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2585.

keinen Umständen« in ein Dihydropyridinderivat verwandelt werden kann. Dagegen lässt sich, wie ich gefunden habe, aus dem  $\beta_1$ -Benzylidenbisacetessigester ziemlich glatt ein Derivat des  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters, nämlich der 4-Phenyl-2-aminohepten(2)-on(6)-dicarbonsäureäthylester(3.5) (Benzyliden-acetessigester- $\beta$ -aminocrotonsäureester) der Formel



gewinnen. Derselbe wird durch verdünnte Schwefelsäure in  $\beta_1$ -Benzylidenbisacetessigester vom Schmp. 150° und Ammoniak gespalten, sodass an seiner Constitution, abgesehen von feineren Isomerieverhältnissen, nicht zu zweifeln ist.

Wie nach den Beobachtungen von Hantzsch zu erwarten war, gelingt es nicht, die Ringschliessung dieses Aminoheptenons zum Dihydropyridinderivat herbeizuführen<sup>1)</sup>.

Der Benzyliden-acetessigester-aminocrotonsäureester zeigt nun die Erscheinung einer feineren Isomerie: er lässt sich in zwei Formen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Ester) isoliren, welche ausserordentlich leicht wechselseitig in einander verwandelt werden können.

« besteht aus wolligen Nadelchen, die unscharf bei 58° unter gleichzeitiger Umlagerung in die  $\beta$ -Form schmelzen.

$\beta$  wird in derben, wohlausgebildeten Krystallen vom Schmp. 98° erhalten.

Ausserdem existirt ein *Hydrat* ( $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ ), welches sowohl aus der  $\alpha$ -, wie aus der  $\beta$ -Form durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser in Nadeln vom Schmp. ca. 72° gewonnen wird. Das Hydrat geht beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, wie es scheint, quantitativ in den niedriger schmelzenden  $\alpha$ -Ester über.

Was die Art der vorliegenden Isomerie anlangt, so dürften wir es nicht mit einem Fall von Keto-Enol-Desmotropie zu thun haben. Denn  $\alpha$  und  $\beta$  unterscheiden sich weder in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid, noch vermögen sie, mit Natriumäthylat ein Salz zu bilden.

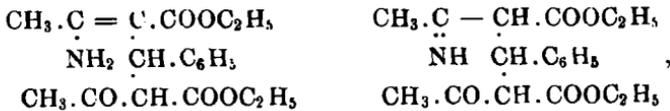
Es bliebe demnach lediglich die Annahme, dass es sich hier, ähnlich wie bei den von R. Behrendt<sup>2)</sup> und von E. Knoevenagel<sup>3)</sup> näher untersuchten Formen des  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters, um

<sup>1)</sup> Man vergleiche auch die folgende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 544. Ann. d. Chem. 314, 200.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 853.

physikalische Isomerie (Dimorphie) oder um Amin-Imin-Desmotropie im Sinne der Formeln



handelt. Die endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten muss jedoch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

#### Experimentelles.

Den *4-Phenyl-2-aminohepten(2)-on(6)-dicarbonsäureester(3.5)* konnte ich in folgender Weise gewinnen.

Eine Auflösung von  $\beta_1$ -Benzylidenbisacetessigester in überschüssigem alkoholischem Ammoniak blieb 48 Stdn. bei 0° stehen. Die Reactionsflüssigkeit wurde bei starkem Minderdruck und unter gelindem Erwärmen eingedunstet. Es hinterblieb ein zähflüssiges Oel, das im Vacuum über Schwefelsäure zum grössten Theil erstarrte. Die Krystallmasse wurde abgesogen und mit einem Gemisch gleicher Volumtheile Alkohol und Petroläther gewaschen<sup>1)</sup>.

Aus 100 g  $\beta_1$ -Benzylidenbisacetessigester wurden etwa 60 g Aminoester erhalten.

#### *$\alpha$ -Phenylaminoheptenondicarbonsäureester.*

Löst man obiges Reactionsproduct, welches meist aus einem Gemenge von feinen Nadeln mit derben Krystallen besteht, vorsichtig in Aether, versetzt mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung und kühlt in einer Kältemischung schnell ab, so erstarrt alsbald die Flüssigkeit unter Abscheidung wolliger Krystallnadelchen, die nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei 58° unter gleichzeitiger Umlagerung in die  $\beta$ -Form schmelzen; der  $\alpha$ -Ester zeigt also die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes.

0.2085 g Sbst.: 7 ccm N (16°, 758 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. N 4.03. Gef. N 3.90.

#### *$\beta$ -Phenylaminoheptenondicarbonsäureester.*

Aus einer concentrirten, alkoholischen Lösung des rohen Aminoesters scheiden sich bei starkem Abkühlen allmählich grosse, wohl ausgebildete Krystallindividuen ab, die nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei 98° schmelzen.

<sup>1)</sup> Sollte noch unveränderter  $\beta_1$ -Benzylidenbisacetessigester in dem Rohproducte enthalten sein, so gelingt eine Trennung leicht durch fractionirtes Auflösen in Aether, in welchem der Aminoester im Gegensatz zum Ausgangsmaterial spielend löslich ist.

0.1888 g Sbst.: 0.4538 g CO<sub>2</sub>, 0.1262 g H<sub>2</sub>O. — 0.2190 g Sbst.: 7.4 ccm N (21°, 743 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 65.71, H 7.20, N 4.03.

Gef. » 65.55, » 7.43, » 3.76.

Die alkoholischen Lösungen des  $\alpha$ - wie des  $\beta$ -Esters unterscheiden sich nicht in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid: die anfangs gelblichen Lösungen färben sich schnell braun und scheiden nach einiger Zeit rothbraune Flocken ab.

*Hydrat des Phenylaminohezenondicarbonsäureesters.*

Aus der alkoholischen Lösung des  $\alpha$ - wie des  $\beta$ -Aminoesters krystallisiren auf vorsichtigem Zusatz von Wasser Nadeln von der Zusammensetzung (C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>O) aus. Dieselben schmelzen bei ca. 72° nach vorhergehendem Sintern.

0.1486 g lufttrockner Sbst.: 0.3399 g CO<sub>2</sub>, 0.0979 g H<sub>2</sub>O. — 0.2463 g lufttrockner Sbst. verloren bei 50° 0.0123 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>O. Ber. C 62.47, H 7.40, H<sub>2</sub>O 4.93.

Gef. » 62.38, » 7.32, » 4.99.

**636. Paul Rabe und Adolf Billmann:**

**Beitrag zur Kenntniss der Hantzsch'schen Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureesters.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. December.)

Gelegentlich der Untersuchungen über Isomerieerscheinungen bei substituirten Methylenbisacetessigestern<sup>1)</sup> haben wir eine Beobachtung gemacht, welche einiges Licht auf den Verlauf der Hantzsch'schen Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureesters aus Acetessigestern und Aldehydammoniak fallen lässt.

Knoevenagel und Klages<sup>2)</sup> geben an, dass der Aethylidenbisacetessigestern vom Schmp. 80° bei der Einwirkung von Ammoniak in den Dihydrocollidindicarbonsäureester übergeht.

<sup>1)</sup> P. Rabe, Ann. d. Chem. 313, 129: »Ueber stereo- und desmotropisomere Benzylidenbisacetessigestern« und A. Billmann, Inaugural-Dissertation Jena 1900: »Ueber Fälle von Desmotropie bei substituirten Methylenbisacetessigestern.«

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 281, 105 und Klages, Inaugural-Dissertation Heidelberg 1897. An beiden Orten findet sich nur folgende kurze Bemerkung: »Mit Ammoniak liefert er (der Aethylidenbisacetessigestern) Dihydrocollidindicarbonsäureester.«