

Auch wenn man den Körper vom Schmp. 201° längere Zeit an der Luft stehen lässt, so verwandelt er sich allmählich in den bei 195° schmelzenden, welcher luftbeständig ist. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Körper sind annähernd gleich: löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol und auch in Salzsäure. Kalilauge zersetzt sie unter Auftreten von Aldehyd-Geruch. Durch Erwärmen um etwa 10° über den Schmelzpunkt tritt glatter Zerfall in Desoxybenzoïn und Phenylmethylbenzylidenpyrazolon ein. Ein Oxim konnte nicht erhalten werden.

b) durch Diäthylamin. 0.4 g Phenylmethylbenzylidenpyrazolon und 0.3 g Desoxybenzoïn wurden mit wenig Alkohol versetzt und 2–3 Tropfen Diäthylamin, das mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt war, hinzugegeben. Bei häufigem Umschütteln tritt bald Lösung ein, nach etwa 12 Stunden fällt auf Zusatz von Wasser ein Körper vom Schmp. 201° , der nach längerem Stehen (ca. 4 Wochen) an der Luft 1 Mol. Wasser aufnimmt.

0.1494 g Sbst.: 0.4290 g CO_2 , 0.0784 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 78.15, H 5.88.

Gef. » 78.31, » 5.82.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

373. E. Knoevenagel und A. Erler: Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Cyclohexenone.

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

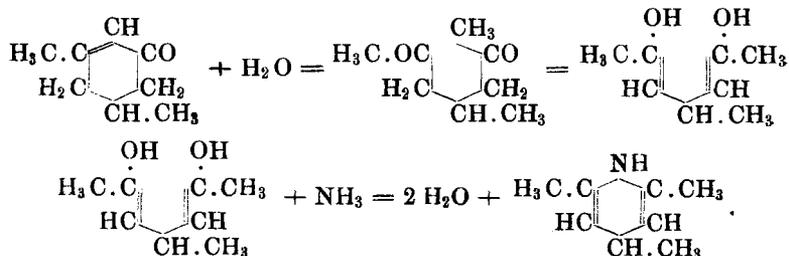
Je 5 g Dimethylcyclohexenon¹⁾ wurden in einer Glasbombe mehrere Stunden mit dem gleichen Gewicht kohlen-sauren Ammoniums 6–8 Stunden auf 130 – 140° erhitzt²⁾. Es bildete sich eine geringe Menge einer Base, die als salzsaures Salz isolirt wurde. Aus 5 g Keton wurden etwa 0.5 g der Base erhalten. Versuche, die Ausbeute durch Wechsel der Mengenverhältnisse oder dadurch zu erhöhen, dass Aetzkalk, der so eingeführt wurde, dass er nicht mit dem Keton und dem festen Ammoniumcarbonat in Berührung kam, die frei werdende Kohlensäure aufnehmen konnte, hatten keinen besonderen Erfolg. Auch mit alkoholischem Ammoniak wurde beim Erhitzen auf 150° während 8 Stunden keine bessere Ausbeute erzielt. Von mehreren Versuchen wurde das salzsaure Salz der Base, das

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 111.

²⁾ Da viele Bomben dem Druck nicht widerstanden, wurde in verschlossenen Mannesmannröhren dem Druck im Innern der Glasbombe, durch Aether im Mannesmannrohr, das Gleichgewicht gehalten.

durch Behandeln mit Alkohol von Chlorammonium getrennt war, vereinigt, die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat mit Aetzkali ausgesalzen. Das sich abscheidende Oel ging constant bei 167—171° über, genau wie Collidin. Der Schmelzpunkt des Goldchlorid-Doppelsalzes lag bei 110° und der des Quecksilberchlorid-Doppelsalzes bei 155° übereinstimmend mit den entsprechenden Salzen des Collidins.

Danach dürften sich folgende Reactionen abgespielt haben:



Das primär gebildete Dihydropyridin hat sich dann wahrscheinlich unter Wasserstoffabspaltung (vielleicht auch unter gleichzeitiger Entstehung geringer Mengen Hexahydrocollidin) zersetzt. Dass die Dihydropyridinderivate, welche die Doppelbindung in der 2.5-Stellung enthalten, sehr leicht Wasserstoff als solchen, oder unter gleichzeitiger Reduction eines anderen Theiles des Dihydropyridinderivates zu Hexahydropyridinverbindungen, abspalten, hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit Fuchs festgestellt¹⁾. Höher hydrirte Collidine haben sich hier nur durch Einwirkung auf sodaalkalische schwache Permanganatlösung in geringer Menge zu erkennen gegeben, während die Schmelzpunkte der hergestellten Doppelsalze auf das vorwiegende Vorhandensein von Collidin schliessen lassen.

Ganz analog verliefen Versuche, bei welchen Carvon mit Ammoniumcarbonat oder mit alkoholischem Ammoniak 6—8 Stunden auf 130—150° erhitzt wurde. Aus 10 g Carvon wurde durchschnittlich 1 g salzsaures Salz einer Base erhalten, die noch nicht näher untersucht wurde.

Der Vorgang der Ueberführung der Cyclohexenone in Dihydropyridinderivate ist umgekehrt der durch Hantzsch²⁾ bekannt gewordenen Reaction der Bildung geringer Mengen Cyclohexenone bei der Einwirkung von Salzsäure auf Dihydropyridinderivate.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Vergl. darüber diese Berichte 35, 1788 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 215, 297.