

168. L. Rügheimer und G. Ritter:
Über [β -Benzylimino-propyl]-methyl-keton --- ein Beitrag
zur Kenntnis der Keto-Enol-Isomerie.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 20. April 1912)

Die im Nachfolgenden niedergelegte Untersuchung wurde durch die gelegentliche Beobachtung veranlaßt, daß Benzylamin und analoge Körper in molekularem Verhältnis mit Acetylaceton unter Wasseraustritt zu wohl charakterisierten Verbindungen zusammentreten:



Das Studium dieser Körper erschien im Hinblick auf die Konstitution des Acetylacetons ganz besonders geeignet, Aufschluß über gewisse Isomerieverhältnisse und den Einfluß zu erhalten, den der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch positivere Reste auf ein in β -Stellung befindliches Carbonyl ausübt.

Bereits vor längerer Zeit fand Möhlau¹⁾, daß bei einer entsprechenden Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigeste zwei Körper erhalten werden, die er als stereomere Formen des Benzylamino-crotonsäureesters, $CH_2.C(NH.CH_2.C_6H_5):CH.COOC_2H_5$, ansprach, und später fand ein andererseits Behrend²⁾ und andererseits Knövenagel³⁾, daß auch zwei Formen des Einwirkungsproduktes von Ammoniak existieren, von denen auch gewisse Abkömmlinge gewonnen werden konnten⁴⁾.

Die vorerwähnte Auffassung Möhlau's in Betreff der Isomerie beim Kondensationsprodukt von Acetessigeste und Benzylamin wurde von Hantzsch und v. Hornborstel⁵⁾ einer Erörterung unterzogen, auf welche hier hingewiesen sei. Sie finden die Deutung als Strukturisomerie (Amido-Imido-Form) und als Stickstoff-Isomerie ($CH_3.C[:N.CH_2.C_6H_5].CH_2.COOC_2H_5$) für ebenso berechtigt.

Was nun den Körper aus Benzylamin und Acetylaceton betrifft, der bis jetzt allein zur Untersuchung herangezogen wurde, so macht

¹⁾ B. **27**, 3376 [1894].

²⁾ B. **32**, 544 [1899]. Behrend, Meyer und Buchholz, A. **314**, 200 [1901].

³⁾ B. **32**, 853 [1899].

⁴⁾ Behrend und Schreiber, C. **1900**, I, 536; A. **318**, 371 [1901]; Behrend und Lindner, A. **329**, 367 [1903]; Behrend und Hesse, A. **329**, 341 [1903]; Hennicke, A. **344**, 19 [1906].

⁵⁾ B. **30**, 3003 [1897].

sich der Eintritt des positiven Restes darin geltend, daß er in wäßriger Natronlauge unlöslich ist. Wenn aber die acide Natur des Acetylacetons und ebenso das Vorhandensein der Enolform durch die β -Stellung der beiden Carbonylgruppen veranlaßt ist, so lag die Annahme nahe, daß der fragliche Körper das noch verbliebene Sauerstoffatom in Ketobindung enthalte. Aber wir mußten uns bald überzeugen, daß diese Schlußweise irrig war. Wir glauben im Gegenteil, aus unseren Untersuchungen schließen zu sollen, daß der Körper mindestens zum großen Teile — es wird auf die Verhältnisse unten näher eingegangen werden —, ja möglicherweise ausschließlich, was zurzeit dahingestellt bleiben muß, in der Enolform



zu existieren vermag.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren unter Anwendung sehr verdünnten Alkalis konnten wir zwei Benzoylderivate isolieren, die sich, da sie mit Eisenchlorid keine Färbung geben und durch verdünntes alkoholisches Kali bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Benzoesäure zersetzt werden, als esterartige Abkömmlinge charakterisieren. Die Existenz zweier Formen des Benzoylderivates, von denen die eine, wie es die unten zu gebenden Beobachtungen wahrscheinlich machen, in die andere überzugehen vermag, führen wir auf das Vorhandensein der Kohlenstoffdoppelbindung (Formel I) zurück; eine Deutung als Stickstoff-Stereoisomerie im Hantzsch-Wernerschen Sinne erscheint uns weniger annehmbar, da ähnliche Verhältnisse bei stickstofffreien Körpern bereits beobachtet sind¹⁾.

Salpetrige Säure wirkt auf das Produkt der Kondensation von Benzylamin und Acetylaceton unter Bildung eines Körpers ein, dessen Konstitution als [α -Oximino- β -benzylimino-propyl]-methylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, aus seiner Zusammensetzung, seiner Löslichkeit in wäßrigem Alkali und seiner Indifferenz gegen Eisenchlorid unzweifelhaft hervorgeht.

Während die Einwirkung von Benzylamin auf Acetylaceton sehr leicht erfolgt, konnte eine Wasserabspaltung bei 6-stündigem Erhitzen von Acetylaceton mit Benzyl-methyl-amin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, auf 150° nicht beobachtet werden. Sie war selbst bei 200° nur gering, und erst bei 250° war sie nach 9-stündigem Erhitzen ein wenig reichlicher.

¹⁾ Claisen, A. 291, 109 [1896].

Auf die Gesamtheit dieser Ergebnisse gründen wir nun unsere Annahme, daß in dem Körper aus Acetylaceton und Benzylamin der Rest des letzteren in Form von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N$: (Formel I) und nicht von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH$. enthalten ist¹⁾.

Die Frage, ob das Enol- $[\beta$ -Benzylimino-propyl]-methyl-keton ebenso wie sein Benzoylderivat in zwei stereoisomeren Formen zu bestehen vermag, ist bis jetzt experimentell nicht entschieden, doch zweifeln wir nicht an deren Existenzfähigkeit. — Was nun die Konstitution des eingangs erwähnten, analog aus Benzylamin und Acetessigester gebildeten Körpers betrifft, für den Möhlau die Existenz von zwei leicht ineinander überführbaren Formen nachgewiesen hat, so wird man nach unseren Untersuchungen die Formel $CH_3 \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH : C(OH) \cdot OC_2H_5$ nicht mehr ohne weiteres abweisen dürfen. Bemerkenswerterweise geben nach Hantzsch und v. Hornborstel (a. a. O.) beide Formen mit Eisenchlorid Rotfärbung; allerdings auch mit Phenylisocyanat keine Reaktion.

Bei seinen schönen Untersuchungen über 1.3-Diketone kommt Claisen²⁾ zu dem Ergebnis, daß die Neigung zur Bildung der Hydroxylform um so mehr hervortritt, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoff verbundenen Acylreste sind, ein Resultat, das zweifellos durch die gegenwärtigen interessanten Arbeiten, den Gleichgewichtszustand zwischen Keto- und Enolform exakter zu definieren, Bestätigung finden wird. Nach unserem Befund ist nun auch die Enolform existenzfähig, wenn der Sauerstoff eines Carbonyls in dem 1.3-Diketon Acetylaceton durch einen positiven Rest ersetzt wird. Man darf wohl darin einen Hinweis erblicken, daß bei einer sukzessiven Änderung der beeinflussenden Radikale von der negativen zur positiven Natur hin die Größe der Begünstigung der Hydroxylform ein Minimum durchläuft³⁾.

Einwirkung von Benzylamin auf Acetylaceton.

Zur Darstellung des $[\beta$ -Benzylimino-propyl]-methyl-ketons (Formel I) trägt man Acetylaceton allmählich unter Umschütteln in

¹⁾ A. und C. Combes, J. 1892, 1101, fassen die von ihnen aus Acetylaceton mit Ammoniak und rein aliphatischen Aminen erhaltenen Körper der Formel $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot CH_3$ entsprechend konstituiert auf.

²⁾ A. 277, 206, 291, 37.

³⁾ Auf den Wechsel der Stabilität einer Hydroxylgruppe in ähnlicher Weise in einem anderen Falle hat Rügheimer (B. 39, 1655 [1906]) früher hingewiesen. — Nach E. Fischer und C. Bülow (B. 18, 2134 [1885]) gibt das Imid $C_{10}H_{10}O : NH$ des Benzoylacetons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung; die Verhältnisse bedürfen daher noch weiterer Klärung.

molekularer Menge in Benzylamin ein; es scheidet sich zunächst ein fester Körper, wohl ein Salz, ab, der sich bei weiterem Zusatz infolge der Erwärmung wieder verflüssigt. Gegen allzu starkes Erhitzen sorgt man durch Kühlen. Man erhält ein Öl, in dem Wassertropfen schweben. Nachdem man zur Vollendung der Reaktion und zum Vertreiben des Wassers etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt hat, unterwirft man der Destillation im Vakuum, wobei fast die Gesamtmenge innerhalb enger Siedegrenzen übergeht. Nochmalige Destillation liefert ein bei 183—183.5° unter 17 mm Druck siedendes Produkt, das bei nicht zu hoher Zimmertemperatur in der Vorlage zum größten Teil, im Eisschrank bis auf geringe Mengen anhaftenden Öles zu tafelförmigen Krystallen erstarrt. Diese schmelzen nach dem Abpressen bei etwa 24°. Die zunächst geringe Gelbfärbung des Körpers in flüssigem Zustande verstärkt sich wesentlich beim Stehen desselben als Öl. Er ist nicht löslich in Natronlauge; seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung.

0.1525 g Sbst.: 0.4256 g CO₂, 0.1123 g H₂O. — 0.2127 g Sbst.: 13.8 ccm N (17.5°, 764.8 mm).

C₁₂H₁₅ON. Ber. C 76.12, H 7.99, N 7.42.
Gef. » 76.11, » 8.24, » 7.57.

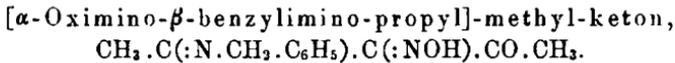
Eine nochmalige Kondensation des eben beschriebenen Körpers mit Benzylamin unter Wasserabspaltung konnte nicht bewirkt werden. Es wurden gleichmolekulare Mengen im Bombenrohr auf 100, 140, 210 und schließlich auf 230° erhitzt. Der Rohrinhalt hatte zuletzt nur eine dunklere Färbung angenommen, und beim Öffnen entwich ein nach Ammoniak riechendes Gas. Bei der Destillation unter 15 mm Druck zeigte es sich, daß ein großer Teil des Benzylamins und des Benzyliminopropyl-methyl-ketons unverändert geblieben war, und erst über 187° ging eine kleine Menge eines anderen, in der Vorlage erstarrenden Körpers über. Um dessen Natur festzustellen, haben wir eine hierfür genügende Menge durch 7-stündiges Erhitzen der Ausgangskörper nur auf 180°, im übrigen in der gleichen Weise dargestellt. Durch Abpressen, öfteres Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt, schmolz der Körper bei 62—66°. Er krystallisierte aus Äther in Nadeln, war leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich, wenn auch weniger, in Ligroin. Aus Analyse und Eigenschaften glauben wir schließen zu dürfen, daß Benzyl-acetamid, CH₃.CO. NH.CH₂.C₆H₅, vorlag.

0.1251 g Sbst.: 0.3332 g CO₂, 0.0872 g H₂O. — 0.1405 g Sbst.: 11.5 ccm N (17.5°, 766.8 mm).

C₉H₁₁ON. Ber. C 72.42, H 7.43, N 9.42.
Gef. » 72.64, » 7.80, » 9.79.

Nach Amsel und A. W. Hofmann ¹⁾ siedet der Körper (zuerst von Strakosch ²⁾ erhalten) unter gewöhnlichem Druck über 300° und schmilzt bei 60—61°; im übrigen stimmen die Angaben über Löslichkeit mit unseren Beobachtungen.

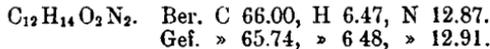
Sollte das Nichtgelingen einer der ersten analogen zweiten Einführung des Benzylaminrestes in das Acetylaceton damit zusammenhängen, daß das β -Benzyliminopropyl-methylketon ausschließlich aus der Enolverbindung besteht?



Als bequem für die Darstellung erwies sich folgendes Verfahren: 5 g β -Benzyliminopropyl-methylketon werden in 40 g Eisessig gelöst und unter Eiskühlung und beständigem Schütteln tropfenweise eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 4 g Wasser eingetragen. Es tritt allmählich Rotfärbung ein. Die schließlich dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wird unter kräftigem Rühren langsam in eine auf 0° abgekühlte, konzentrierte Lösung von 36 g Natriumcarbonat gegeben, so daß schließlich noch schwach saure Reaktion vorhanden ist. Der matt orangefarben sich abscheidende Körper erstarrt mit der Zeit vollständig. Man filtriert, wäscht gut aus und trocknet auf Fließpapier. 10 g Ausgangsmaterial lieferten 8.7 g Oxim.

Der Körper wurde aus heißem Benzol bis zum konstant bleibenden Schmelzpunkt umkrystallisiert. Stereoisomere zu erhalten, wurde nicht versucht.

0.1264 g Sbst.: 0.3047 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 14.1 ccm N (21°, 752.4 mm).



Das Oxim bildet farblose, bei 126—127° schmelzende Krystalle, die von Natronlauge leicht unter Gelbfärbung aufgenommen werden, deren alkoholische Lösung aber durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Es ist leicht löslich in heißem Benzol, leicht in Alkohol, ziemlich auch in Äther.

Wurde das Oxim in siedende, verdünnte Schwefelsäure eingetragen und die unter Gasentwicklung eintretende Reaktion alsbald durch Kühlen wieder gehemmt, so konnte durch Äther ein stickstoffhaltiges Produkt entzogen werden, das wohl im wesentlichen aus dem γ -Oxim des β, γ, δ -Triketopentans, CH₃ · CO · C(:NOH) · CO · CH₃, bestand. Wurde die Lösung des durch Aufnehmen in Essigester und Wiederausfällen mit Ligroin einigermaßen gereinigten, bei etwa 65° schmelzenden Körpers (das reine Oxim des Triketopentans schmilzt bei 75°³⁾) in

¹⁾ B. 19, 1284 [1886]. ²⁾ B. 5, 697 [1872].

³⁾ Zanetti, B. 26 Ref., 598 [1893].

thiophenhaltigem Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so bildete sich an der Berührungsstelle eine rosarote Zone¹⁾.

Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali auf [β -Benzylimino-propyl]-methylketon.

Es möge der folgende Versuch hier mitgeteilt werden: Auf 15 g nach der Kondensation von Benzylamin und Acetylaceton durch einmaliges Fraktionieren im luftverdünnten Raum gereinigtes Keton wurden 13 g Benzoylchlorid und 50 ccm 2-n. Natronlauge, die man mit 250 ccm Wasser verdünnt hatte, also 1 $\frac{1}{3}$ -prozentige Lauge, verwendet. Die letztere wurde in 5 Portionen zugesetzt, das Benzoylchlorid tropfenweise unter ständigem Schütteln eingetragen und dafür gesorgt, daß stets alkalische Reaktion vorhanden war. Die Operation nahm etwa 1 Stunde in Anspruch. Das beim Stehen erstarrende oder am besten durch Zusatz einer Spur schon dargestellten Benzoylderivates zum Erstarren gebrachte Produkt wurde zur Entfernung noch anhaftenden Benzoylchlorids gründlich mit der alkalischen Flüssigkeit im Mörser durchgearbeitet, dann an der Pumpe abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Es wurden 20 g lufttrockner Substanz erhalten. Man würde 23.2 g zu erwarten haben, wenn der Prozeß der Benzoylierung glatt verlaufen wäre. Das ist indessen nicht der Fall.

Das Rohprodukt wurde dreimal aus der eben genügenden Menge heißen Alkohols umkrystallisiert und die Mutterlauge jedesmal vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Die Rückstände mögen mit A, B und C bezeichnet werden. Rückstand A erstarrte bis auf eine Spur anhaftenden Öls, von dem er durch Aufstreichen auf Ton befreit wurde.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol, Vereinigen mit B und weitere mehrmalige Krystallisation wurden schließlich tafelförmige oder blättrige Krystalle vom Schmp. 106–107° erhalten.

0.1248 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 0.3732 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.2060 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 762.7 mm).

C₁₄H₁₃ON. Ber.: C 79.57, H 6.20, N 6.65.

Gef. » 79.72, 79.27, » 6.47, 6.39 » 6.69.

Es lag somit Benzyl-benzamid²⁾, C₆H₅.CH₂.NH.CO.C₆H₅, vor. Ein Teil des Benzyliminopropyl-methylketons hatte Spaltung in Acetylaceton und Benzylamin erlitten, dessen Benzoylderivat gebildet wurde.

Der Rückstand C bestand oder bestand doch im wesentlichen aus einem anderen Körper, dessen Natur nicht aufgeklärt ist. Er entsteht nur in kleiner

¹⁾ Nach Sachs und Röhmer, B. 35, 3311 [1902], empfindliche Reaktion auf Triketopentan.

²⁾ Vergl. Beckmann, B. 23, 3332 [1890].

Menge und enthält weniger Kohlenstoff, sowohl als der eben beschriebene, als auch das benzoylierte Benzyliminopropyl-methylketon.

Das von A, B und C befreite Produkt wurde jetzt aus einer etwas größeren Menge heißen Alkohols umkristallisiert. Das Auskristallisierte schmolz nunmehr bei 124—130° (E), der beim Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand bei 111—124° (D). Beide stellen Gemenge der isomeren Benzoylderivate des Enol- β -Benzyliminopropyl-methylketons dar; aus E wurde, wie hier vorausgeschickt werden mag, ein solches Benzoylderivat vom Schmp. 132°, aus D ein bei 119—121° schmelzendes isoliert.

Die Reindarstellung des niedriger schmelzenden ist mit Schwierigkeiten verknüpft. D wurde noch dreimal aus kleinen Mengen heißen Alkohols umkristallisiert. Die Substanz schmolz dann im wesentlichen bei 116—124°, und die Schmelze war bei 128° klar; in den Mutterlaugen verblieb verhältnismäßig wenig. Man löste nunmehr in nicht zu wenig Benzol und versetzte mit allmählich gesteigerten Mengen Petroläther, wobei man nach jedesmaligem Zusatz längere Zeit stehen ließ, das Ausscheiden des höher schmelzenden Körpers durch eingebrachte Spuren desselben anregte und die Mutterlauge abtrennte, bis diese schließlich beim freiwilligen Verdunsten eine einheitlich aussehende, aus Nadeln bestehende Krystallisation, frei von den kleinen Säulen und Tafeln des höher schmelzenden Benzoylderivats, hinterließ. Da die durch Petroläther zur Abscheidung gebrachten Krystalle ein — allerdings an dem höher schmelzenden Isomeren reicheres — Gemenge darstellen, so ist die Ausbeute nur gering.

0.1249 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₁₉H₁₉O₂N. Ber. C 77.76, H 6.53.

Gef. » 77.47, » 6.69.

Das niedriger schmelzende *O*-Benzoyl- $[\beta$ -benzyliminopropyl]-methylketon schmilzt, wie oben erwähnt, bei 119—121°. Hierzu einige erläuternde Worte. Versuchte man, in der gewöhnlichen Weise den Schmelzpunkt zu bestimmen, so wurde ein gleichmäßiges, glattes Schmelzen nicht beobachtet; auch wenn man eine Probe in ein vorher auf 104—116° erhitztes Bad brachte, trat bei 119—120° nach vorherigem Erweichen Schmelzen ein, aber vollständige Verflüssigung meist erst bei 122—123°, ja unter Umständen lag dieser Punkt noch einige Grade höher; stets war zunächst die Bildung einer trüben Schmelze bemerkbar. Brachte man dagegen eine Probe im Capillarrohr in ein auf 120° erhitztes Bad unter langsamer Temperatursteigerung, so schmolz die Substanz rasch und war bei 121° vollständig verflüssigt; bei Verwendung eines nur auf 119° erhitzten Bades wurde zunächst teilweise und bei 121° vollständige Verflüssigung beobachtet.

Die beschriebenen Erscheinungen wiesen auf eine Umwandlung des in Rede stehenden Körpers in das höher schmelzende Benzoylderivat hin. Um dies sicherer festzustellen, haben wir eine kleine Menge 20—25 Minuten im Ölbad erhitzt. Die Temperatur schwankte mehrere

Grade um 124°. Da die wiedererstartete Schmelze alsbald erkennen ließ, daß eine vollständige Umwandlung nicht erzielt war, wurden aus dem Rückstand, der bei der freiwilligen Verdunstung der alkoholischen Lösung jener hinterblieb, die Krystalle vom Aussehen des Isomeren ausgelesen. Sie schmolzen bei 122—128°. In Rücksicht auf die Möglichkeit einer Umwandlung des *O*-Benzoylderivates in ein *C*-Benzoylderivat beim Erhitzen wurde sowohl die alkoholische Lösung der ausgesuchten als der zurückgelassenen Krystalle auf ihr Verhalten gegen Eisenchlorid untersucht; beide geben damit keine Färbung. Ein *C*-Benzoylderivat würde sehr wahrscheinlich durch Eisenchlorid gefärbt werden. — Weitere Versuche zur Erzielung eines glatteren und vollständigeren Übergangs des niedrig schmelzenden Isomeren in das hochschmelzende anzustellen, verbot die geringe Menge des zur Verfügung stehenden, von diesem vollständig freien Materials.

Das höher schmelzende *O*-Benzoyl- $[\beta$ -benzylimino-propyl]-methylketon rein darzustellen, hatte keine Schwierigkeiten. Zweimaliges Umkrystallisieren der Fraktion E (s. oben) aus heißem Benzol genügte. Vorheriges einstündiges Erhitzen von E im Ölbad auf 130° (behufs möglicher Umwandlung des verunreinigenden niedrigschmelzenden Isomeren) bot keinen Vorteil, da dabei ein kleiner Teil weitergehend zersetzt wurde.

Der Körper schmilzt bei 132°. Er ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Isomere. Aus heißem Benzol, das ihn ziemlich leicht aufnimmt, fällt er beim Erkalten in derben Aggregaten meist tafelförmig ausgebildeter Krystalle. Er ist in kaltem Alkohol schwer löslich, ziemlich schwer auch in heißem, aus dem er sich in kleinen, wohl ausgebildeten Tafeln und Säulen abscheidet; er ist löslich auch in Äther.

0.1171 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 7.1 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₉H₁₉O₂N. Ber. C 77.76, H 6.53, N 4.79.
Gef. » 78.09, » 6.95, » 5.04.

Beide Formen des Benzoylderivats gaben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Beide wurden unter der Einwirkung verdünnten, wäßrig-alkoholischen Kalis bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Benzoesäure zersetzt.

Die Körper blieben mit einer nicht ganz 5-prozentigen Lösung, hergestellt aus 1 Tl. Kaliumhydroxyd, 2 Tln. Wasser und 18 Tln. Alkohol, etwa 24 Stunden stehen. Der sodann mit sehr verdünnter Essigsäure neutralisierten, durch Eindampfen auf dem Wasserbade von Alkohol befreiten und mit Äther ausgeschüttelten Lösung konnte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Benzoesäure entzogen werden.

Unsere Annahme, daß die Existenz zweier *O*-Benzoylderivate auf das Vorhandensein der Kohlenstoffdoppelbindung — $\text{CH}_3.\text{C}(\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}:\text{C}(\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_3$ — zurückzuführen sei, wurde oben begründet. Unsere ferner oben geäußerte Ansicht in Betreff der relativen Menge der Enolform des β -Benzyl-iminopropyl-methylketons stützt sich auf die quantitativen Verhältnisse, in welchen die Bestandteile in dem Produkt der oben beschriebenen Benzoylierung sich vorfanden. In den aus 15 g hierbei erhaltenen 20 g mögen, nach den gewogenen Mengen der einzelnen Fraktionen zu urteilen, etwa 8 g Nebenprodukte enthalten gewesen sein. Wenn man hier, wo es sich um einen in Alkali nicht löslichen Körper handelt, aus der Menge der *O*-Benzoylprodukte einen Rückschluß auf diejenige des Enols machen darf, so war demnach mindestens etwa die Hälfte in dieser Form vorhanden. In Betreff der anderen Hälfte bleibt es zunächst fraglich.

Die Bildung eines *C*-Benzoylderivats konnte nicht nachgewiesen werden. Ein solches würde sehr wahrscheinlich in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid gefärbt worden sein. Es wurden alle erhaltenen Fraktionen in dieser Richtung geprüft, ausgenommen die geringen Anteile, welche andere, sich mit Eisenchlorid färbende Körper (unverändertes Benzyliminopropyl-methylketon, durch Zersetzung entstandenes Acetylaceton, aus diesem gebildetes *C*-Benzoyl-acetylaceton) enthalten konnten. Wenn überhaupt ein *C*-Benzoylderivat des Benzyliminoketons entstanden ist, so doch jedenfalls nur in sehr geringer Menge.

Vielleicht gelingt es, durch Abänderung der Methode der Benzoylierung einen glatteren Verlauf zu erzielen.

169. L. Rügheimer und G. Ritter: Über 3-Methoxy-4.5-methylendioxy-benzylamin.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 20. April 1912.)

Als Ausgangskörper für die Darstellung des Methoxy-methylenedioxy-benzylamins, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)^3(\text{:O}_2\text{CH}_2)^{4,5}.\text{CH}_2.\text{NH}_2^1$, diente der zuerst von Semmler erhaltene Myristicinaldehyd¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)^3(\text{:O}_2\text{CH}_2)^{4,5}.\text{CHO}^1$, dessen Oxim der Reduktion unterworfen wurde.

Oxim, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)^3(\text{:O}_2\text{CH}_2)^{4,5}.\text{CH}:\text{NOH}^1$. Zu einer heißen Lösung von 10 g Myristicinaldehyd in 70 g Alkohol wurde eine siedende Lösung

¹⁾ Semmler, B. **24**, 3818 [1891]; s. a. Thoms, B. **36**, 3451 [1903]; Salway, Soc. **95**, 1208 [1909].