

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].

von 7 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 50 g des gleichen Mittels und hierauf eine heiße, möglichst konzentrierte, alkoholische Lösung von 25 g Natriumacetat gesetzt. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und Eindampfen auf etwa ein Drittel des Volumens wurde in kaltes Wasser eingetragen, der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Oxim schmolz roh bei 156°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bis zum konstant bleibenden Schmelzpunkt bei 159—160°, nachdem bereits etwas früher Sinterung eingetreten war.

0.1364 g Subst.: 8.9 ccm N (21.5°, 770 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. N 7.20. Gef. N 7.60.

Methoxy-methylendioxy-benzylamin,
 $C_6H_2(OCH_3)^3(:O_2CH_2)^{4,5}.CH_2.NH_2^1$.

Zur Darstellung wurde das Oxim (je 10 g) mit Zinkstaub (20 g) und Essigsäure (80 g von 50 %) reduziert. Die letztere wurde in einem Kolben mit langem Hals auf dem Wasserbade erhitzt und Oxim und Zink sehr allmählich unter starkem Rühren mit der Turbine mit der Vorsicht eingetragen, daß das Reduktionsmittel stets im Überschuß war. Die Operation soll zweckmäßig etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch nehmen. Man erwärmte hierauf unter ständigem Rühren noch $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade und ließ 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach starkem Verdünnen mit Wasser wurde sodann filtriert, das gelöste Zink in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzink durch Filtration entfernt. Dabei ist gutes Auswaschen und starkes, wiederholtes Abpressen des letzteren erforderlich.

Die Weiterverarbeitung geschieht am besten folgendermaßen: Man versetzt mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Das zurückbleibende Salz rührt man mit wenig Wasser an und versetzt mit Kalihydrat in Stangen, bis dieses nicht mehr gelöst wird. Die dann obenauf schwimmende Base wird abgehoben und der hierbei nicht zu entfernende Teil durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen. Man reinigt das Amin durch Fraktionieren im luftverdünnten Raum. Aus 70 g Oxim wurden so 56 g des Chlorhydrats und weiter 48 g rohe und $36\frac{1}{2}$ g reine Base erhalten.

0.1819 g Subst.: 0.3969 g CO_2 , 0.0935 g H_2O .

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. C 59.62, H 6.12.

Gef. » 59.51, » 5.75.

Das 3-Methoxy-4.5-methylendioxy-benzylamin ist eine kräftige Base, die unter 16.5 mm Druck bei 172.5° siedet. — Wir versuchten, das Amin über das Acetal $C_6H_2(OCH_3)^3(:O_2CH_2)^{4,5}.CH_2^1.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ in ein Isochinolinderivat auf dem gleichen Wege

überzuführen, der von Rügheimer und Schön¹⁾ für das 3.4-Dimethoxy-benzylamin, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, ausgearbeitet wurde. Wir konnten durch Einwirkung von Chloracetal auf das Amin jenes Amidoacetal darstellen — das von Salway²⁾ bereits in anderer Weise erhalten wurde —, der Bewirkung des Ringschlusses unter Eingriff der Seitenkette in den Benzolkern stellten sich indessen Schwierigkeiten in den Weg. Es ist dies sehr bemerkenswert, wenn man den anscheinend geringen Unterschied in dem Aufbau der beiden Amine beachtet.

Chlorhydrat, $C_9H_{11}O_3N \cdot HCl$. Krystallsterne vom Schmp. 222°. Die alkoholische Lösung fluoresciert grün.

0.1632 g Sbst.: 0.1050 g $AgCl$.

$C_9H_{12}O_3NCl$. Ber. Cl 16.29. Gef. Cl 15.87.

Chloroplatinat, $(C_9H_{11}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Fällt aus heißem Wasser beim Erkalten in gelben, kleinen Nadelchen und Blättchen aus. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich.

0.2132 g Sbst.: 0.0542 g Pt .

$C_{18}H_{24}O_6N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 25.24. Gef. Pt 25.42.

Quecksilbersalz, $(C_9H_{11}O_3N, HCl)_2HgCl_2$. Fällt beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Quecksilberchloridlösung. Krystallisiert aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser, in dem es sich ziemlich leicht löst, beim Erkalten in Büscheln breiter, langer Nadeln. Schwerer in Alkohol als in Wasser löslich. Schmp. 215°.

0.7424 g Sbst.: 0.2462 g HgS .

$C_{18}H_{24}O_6N_2Cl_4Hg$. Ber. Hg 28.36. Gef. Hg 28.58.

Pikrat, $C_9H_{11}O_3N, C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$. Blättrige Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, selbst in heißem.

0.1336 g Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 763.3 mm).

$C_{15}H_{14}O_{10}N_4$. Ber. N 13.69. Gef. N 13.79.

[3-Methoxy-4.5-methylenedioxy-benzyl]-phenyl-harnstoff, $(C_9H_9O_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Das Amin wird mit Phenylisocyanat unter Kühlen zusammengebracht und die erstarrte Masse noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Krystallisiert aus heißem Alkohol in kleinen, haarfeinen Nadeln vom Schmp. 174°, die in kaltem Alkohol und in Äther schwer löslich sind, leichter in heißem Benzol.

0.1243 g Sbst.: 0.2928 g CO_2 , 0.0626 g H_2O .

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 63.96, H 5.37.

Gef. » 64.24, » 5.63.

¹⁾ B. 41, 17 [1908]; B. 42, 2374 [1909]; vergl. die Dissertation von P. Schön, Kiel 1909.

²⁾ Soc. 95, 1211 [1909].

[3-Methoxy-4.5-methylenedioxy-benzyl]-phenyl-thioharnstoff, $(C_9H_9O_2).NH.CS.NH.C_6H_5$. Das Amin wird mit der nötigen Menge Phenylsenfö 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das zunächst leimartige Produkt erstarrt beim Stehen krystallinisch. Der Körper ist in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Benzol, namentlich in der Hitze, löslich. Er krystallisiert aus heißem Alkohol in kleinen Platten, die sich säulenförmig über einander lagern. Schmp. 143°.

0.1520 g Subst.: 0.1140 g SO_2 , Ba.

$C_{16}H_{16}O_2N_2S$. Ber. S 10.14. Gef. S 10.30.

[β -3-Methoxy-4.5-methylenedioxy-benzylimino-propyl]-methyl-keton, $CH_3.C[:N.CH_2^1.C_6H_3(OCH_3)^2(O_2CH_2)^{4,5}].CH_2.CO.CH_3$. Das Amin und Acetylaceton, zu gleichen Molekülen zusammengebracht, wirken unter starker Erwärmung und Wasserabscheidung auf einander ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die zunächst glasig erstarrte Masse wurde mit der Zeit krystallinisch. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem, hochsiedendem Ligroin schmolz der Körper bei 73°. Der Analyse zufolge ist das Kondensationsprodukt in diesem Zustande noch nicht ganz frei von Beimengungen.

0.1230 g Subst.: 0.2908 g CO_2 , 0.0692 g H_2O .

$C_{14}H_{17}O_4N$. Ber. C 63.84, H 6.51.

Gef. » 64.48, » 6.29.

Der Körper ist schwer in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, leicht in Äther und Benzol löslich. Er ist bis jetzt nicht in Rücksicht auf die durch die Resultate der vorhergehenden Abhandlung angeregten Fragen untersucht; mit der oben gegebenen Formel soll daher eine Ansicht in Betreff der Konstitution des sauerstoffhaltigen Restes nicht geäußert werden.

170. Wilhelm Prandtl und Hermann Manz: Über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd.

Hrn. Wilhelm Manchot zur Antwort.

(Eingegangen am 23. April 1912.)

Aus der Mitteilung des Hrn. Wilhelm Manchot im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ könnte geschlossen werden, daß wir²⁾ eine bereits früher beobachtete Tatsache, nämlich die Flüchtigkeit des Vanadins mit Flußsäuredämpfen, erneut publiziert, ohne die Literatur darüber berücksichtigt zu haben. Über die Flüchtigkeit des Vanadinpentoxyds mit Flußsäure haben wir weder Versuche angestellt noch

¹⁾ B. 45, 1154 [1912]. ²⁾ B. 44, 2582 [1911].