

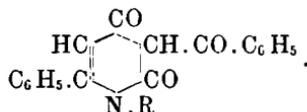
Wir gedenken, das Studium dieses Derivates weiter zu verfolgen, und werden später auf diesen Gegenstand, sowie auf die Nitrosoderivate der Dimethyl-anisidine zurückkommen, mit denen wir uns gegenwärtig beschäftigen.

Geuf, Organ.-chemisches Laboratorium der Universität.

223. Joh. Schöttle: Über die Einwirkung von Aminen auf die Dehydro-benzoylessigsäure.

(Eingegangen am 14. April 1914.)

In den früheren Mitteilungen¹⁾ wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Anilin auf die Dehydro-benzoylessigsäure schon in der Kälte oder bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade sich die Reaktion in der Art vollzieht, daß ein Molekül des Ammoniaks oder der Amine in den Ring der Säure eintreten, wobei sich das Lactam bezw. seine Derivate bilden, denen folgende allgemeine Formel zukommt:



Jetzt will ich berichten über die Reaktion der Dehydro-benzoylessigsäure mit einer ganzen Reihe von Aminen — Äthylamin, Propylamin (normal und iso), Butylamin (normal, sekundär und iso), Amylamin (normal und iso), Benzylamin, ω -Phenyl-äthylamin, Toluidin (*o*, *m* und *p*) und asymmetrischem Diphenylhydrazin. Es hat sich gezeigt, daß auch in diesen Fällen die Reaktion schon in der Kälte oder beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbade sich in der Art vollzieht, daß die entsprechenden Derivate des Lactams entstehen.

Beim Ersatz des Wasserstoffes am Stickstoff im Lactam durch verschiedene Radikale verändern sich etwas die Eigenschaften der gebildeten Derivate. Auch in diesem Falle haben die höheren Glieder der homologen Reihen etwas andre Eigenschaften als die niedrigeren Glieder. So bildet sich zum Beispiel beim Erhitzen des Lactams im zugeschmolzenen Rohr mit starker Salzsäure das α, α_1 -Diphenylpyridon und beim Erwärmen mit konzentriertem, alkoholischem

¹⁾ P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle, B. 44, 2826, 3648 [1911].

Ätzkali die α, α_1 -Diphenyl-pyridon-monocarbonsäure¹⁾. Es wäre zu erwarten, daß das *N*-Methyl-lactam beim Erhitzen mit starker Salzsäure das *N*-Methyl- α, α_1 -diphenyl-pyridon liefern würde. Statt dessen erhält man das α, α_1 -Diphenyl-pyridon, d. h., daß bei der Bildung des Pyridon-Ringes sich Methylalkohol abgespalten²⁾. Vom *N*-Äthyl-lactam ab vollzieht sich die Reaktion mit Salzsäure ganz anders: statt des Pyridon-Derivats erhält man das α, α_1 -Diphenyl-pyridon — ein Produkt der Umlagerung der Dehydro-benzoylessigsäure —, also eine stickstoff-freie Substanz. Was die Reaktion mit starkem Ätzkali anbelangt, so versagt sie schon beim *N*-Methyl-lactam — statt einer Monocarbonsäure des Diphenyl-pyridon-Derivats erhält man Benzoesäure, was einen Zerfall des Moleküls bedeutet.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade des Lactams der Dehydro-benzoylessigsäure mit sehr schwachem, alkoholischem Ätzkali oder mit schwacher, wäßrig-alkoholischer Salzsäure vollzieht sich die Reaktion in der Art, daß Ammoniak abgespalten wird, wobei sich die Dehydro-benzoylessigsäure bildet³⁾. Ebenso verläuft die Reaktion mit allen geprüften Basen.

Die gegenseitige Verdrängung des Ammoniaks und der Amine aus dem Ring der Säure, die beim Lactam, *N*-Methyl- und *N*-Phenyl-lactam⁴⁾ festgestellt war, wiederholte sich in allen geprüften Fällen. Bei Einwirkung von verschiedenen Aminen auf das Lactam erhält man die entsprechenden Derivate des Lactams, und umgekehrt erhält man bei Einwirkung von Ammoniak auf die Derivate der Dehydro-benzoylessigsäure wieder das Lactam.

Die Reaktion des Lactams mit normalem und *iso*-Butylamin verläuft glatt schon in der Kälte, wobei in sehr guter Ausbeute das zugehörige Butylamin-Derivat entsteht. Mit sekundärem Butylamin vollzieht sich die Reaktion in der Kälte schwieriger: man erhält in sehr geringer Ausbeute das entsprechende Derivat, die Hauptmasse des Lactams bleibt unverändert. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade vollzieht sich die Reaktion auch mit sekundärem Butylamin glatt. Tertiäres Butylamin wirkt auf das Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein. Diese Verminderung des Reaktionsvermögens beim Übergang vom primären zum sekundären und tertiären Butylamin steht in voller Übereinstimmung mit der Lehre über die sterische Hinderung.

¹⁾ P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle, B. 44, 2828 [1911].

²⁾ P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle, B. 44, 3652 [1911].

³⁾ Über den Mechanismus dieser Reaktion siehe B. 45, 3230 [1912].

⁴⁾ P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle, B. 44, 3653 [1911].

Mehrere Versuche, die Reaktion der Dehydro-benzoylessigsäure mit Dimethylamin hervorzurufen, führten nicht zum Ziele¹⁾. Die erhaltenen Verbindungen gaben mit Eisenchlorid keine Färbung, sie entstanden stets in guter Ausbeute.

Experimenteller Teil.

Äthylamin-Derivat.

Dehydro-benzoylessigsäure oder irgend ein Derivat derselben wird mit überschüssigem, alkoholischem Äthylamin übergossen. Nach einigen Tagen (7—8) wird die Lösung verdampft und der Rückstand in heißem Alkohol aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich ein schöner, krystallinischer Körper aus, welcher bei 172—173° schmilzt. Diese Substanz ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, ziemlich leicht in kaltem Benzol und Alkohol, in heißem Äther und Ligroin ist sie fast unlöslich.

0.2016 g Sbst.: 8.3 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{20}H_{17}O_3N$. Ber. N 4.4. Gef. N 4.7.

Propylamin-Derivate.

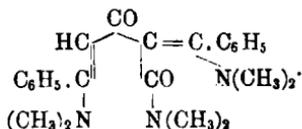
Normales Propylamin. Dehydro-benzoylessigsäure wird mit überschüssigem, alkoholischem, normalem Propylamin übergossen. Nach 7—8 Tagen wird die Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand in heißem Alkohol aufgelöst. Aus Alkohol scheiden sich schöne Krystalle aus, welche bei 147—147.5° schmelzen. Diese Substanz ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Ligroin.

0.1638 g Sbst.: 6.3 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{21}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.2. Gef. N 4.4.

Isopropylamin-Derivat. Darstellung wie das *n*-Propyl-Derivat, schönes, krystallinisches Produkt. Schmp. 180°, sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, leicht in warmem Äther, schwerer in heißem Alkohol und Ligroin.

¹⁾ Beim Erwärmen der Dehydro-benzoylessigsäure mit überschüssigem Dimethylamin im zugeschmolzenen Rohr entsteht ein Körper, dem folgende Formel zukommt:



Über diese Reaktion werde ich Näheres in der nächsten Mitteilung berichten.

0.1558 g Sbst.: 5.7 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{21}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.2. Gef. N 4.2.

Butylamin-Derivate.

Normales Butylamin. Darstellung wie beim Propylderivat; schönes krystallinisches Produkt. Schmp. 114°, sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Äther und Benzol, etwas schwieriger in heißem Ligroin und Alkohol.

0.1375 g Sbst.: 4.9 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{22}H_{21}O_3N$. Ber. N 4.03. Gef. N 4.15.

Sekundäres Butylamin. Dehydro-benzoylessigsäure erwärmt man auf dem Wasserbade mit überschüssigem, alkoholischem, sekundärem Butylamin während 3 Stunden¹⁾. Danach verdampft man die Lösung und löst den Rückstand im heißen Alkohol. Aus Alkohol scheiden sich schöne Krystalle aus, welche bei 167° schmelzen. Sehr leicht löslich im kalten Chloroform und Benzol, löst sich im heißen Alkohol, Äther und Ligroin.

0.1352 g Sbst.: 4.8 ccm N (9°, 760 mm).

$C_{22}H_{21}O_3N$. Ber. N 4.03. Gef. N 4.2.

Isobutylamin. Darstellung wie beim Propyl-Derivat. Hübsche Krystalle, Schmp. 146°. Sehr leicht löslich im kalten Chloroform und Benzol, löst sich im heißen Alkohol und Äther; im heißen Ligroin löst sie sich sehr wenig.

0.2022 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{22}H_{21}O_3N$. Ber. N 4.03. Gef. N 4.14.

Amylamin-Derivate.

Normales Amylamin. Darstellung wie beim Propyl-Derivat. Man erwärmt den Rückstand mit sehr schwacher, wäßriger Salzsäure und löst den Rest im heißen Alkohol, aus welchem sich ein schönes, krystallinisches Produkt vom Schmp. 118° ausscheidet. Diese Substanz ist sehr leicht löslich im kalten Chloroform, Benzol und Äther, ziemlich leicht im heißen Alkohol und Ligroin.

0.1855 g Sbst.: 6.2 ccm N (10°, 756 mm).

$C_{23}H_{23}O_3N$. Ber. N 3.87. Gef. N 3.98.

Isoamylamin. Darstellung wie beim *N*-Amyl-Derivat. Krystallinisches Produkt, Schmp. 125—126°; sehr leicht löslich im kalten Chloroform, Benzol und warmen Äther, schwerer im heißen Ligroin und Alkohol.

0.2501 g Sbst.: 8.5 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{23}H_{23}O_3N$. Ber. N 3.87. Gef. N 3.99.

Benzylamin-Derivat.

Dehydro-benzoylessigsäure übergießt man mit überschüssigem, alkoholischem Benzylamin. Nach 8—10 Tagen verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade, erwärmt den Rückstand einige Minuten mit sehr schwacher,

¹⁾ Diese Reaktion vollzieht sich auch in der Kälte, aber die Ausbeute ist dann geringer.

wäßriger Salzsäure und löst den Rest im heißen Alkohol, aus welchem sich ein schönes krystallinisches Produkt mit dem Schmp. 172—173° ausscheidet; sehr leicht löslich im kalten Chloroform, leicht im kalten Benzol und ziemlich leicht im heißen Alkohol, sehr wenig löslich im heißen Ligroin und Äther.

0.1925 g Subst.: 6.2 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{25}H_{19}O_3N$. Ber. N 3.67. Gef. N 3.71.

ω-Phenyl-äthylamin-Derivat.

Dehydro-benzoylessigsäure wird mit überschüssigem, alkoholischem *ω*-Phenyl-äthylamin begossen. Nach 2—3 Tagen verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade, erwärmt den Rückstand einige Minuten mit sehr schwacher, wäßriger Salzsäure und löst den Rest im heißen Alkohol auf, aus welchem sich ein sehr schönes, krystallinisches Produkt mit dem Schmp. 150—150.5° ausscheidet; sehr leicht löslich im kalten Chloroform und Benzol, leicht löslich im heißen Alkohol und Äther, sehr wenig löslich im warmen Ligroin.

0.2465 g Subst.: 7.7 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{26}H_{21}O_3N$. Ber. N 3.54. Gef. N 3.6.

Toluidin-Derivate.

o-Toluidin. Dehydro-benzoylessigsäure wird mit überschüssigem, alkoholischem *o*-Toluidin auf dem Wasserbade während 3—4 Stunden erwärmt¹⁾. Danach wird die Lösung verdampft, der Rückstand mit sehr schwacher, wäßriger Salzsäure einige Minuten erwärmt und der Rest im heißen Alkohol gelöst, aus welchem kleine, goldgefärbte Krystalle mit dem Schmp. 200—201° ausscheiden; sehr leicht löslich im kalten Chloroform und Benzol, im heißen Äther und Ligroin lösen sie sich sehr wenig, ziemlich leicht im heißen Alkohol.

0.1726 g Subst.: 5.8 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{25}H_{19}O_3N$. Ber. N 3.67. Gef. N 3.78.

m-Toluidin. Darstellung wie beim *o*-Derivat. Krystallinisches Produkt (in Form von dünnen Nadeln, asbestartig) mit dem Schmp. 212—214°; sehr leicht löslich im kalten Chloroform und warmen Benzol, sehr wenig löslich im heißen Äther und Ligroin, ziemlich leicht löslich im heißen Alkohol.

0.1776 g Subst.: 5.9 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{25}H_{19}O_3N$. Ber. N 3.67. Gef. N 3.78.

p-Toluidin. Darstellung wie beim *o*-Derivat. Krystallinisches Produkt, Schmp. 202—203°; sehr leicht löslich im kalten Chloroform und warmen Benzol, sehr wenig im heißen Ligroin und Äther, ziemlich leicht löslich im heißen Alkohol.

0.2365 g Subst.: 7.8 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{25}H_{19}O_3N$. Ber. N 3.67. Gef. N 3.87.

¹⁾ Die Reaktion vollzieht sich auch in der Kälte, aber die Ausbeute ist sehr gering.

Asymmetrisches Diphenyl-hydrazin-Derivat.

Dehydro-benzoylessigsäure wird mit überschüssigem, alkoholischem *as.* Diphenyl-hydrazin auf dem Wasserbade während 3—4 Stunden erwärmt. Danach wird die Lösung verdunstet, der Rückstand mit sehr schwacher, wäßriger Salzsäure einige Minuten erwärmt und der Rest im heißen Alkohol aufgelöst. Aus Alkohol scheiden sich goldgelbe Krystalle mit dem Schmp. 160—161° aus (beim Schmelzen wird die Masse rot); sehr leicht löslich im kalten Chloroform, Benzol und warmen Äther, im warmen Alkohol löst sie sich leicht, im heißen Ligroin viel schwerer.

0.1455 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{30}H_{22}O_3N_2$. Ber. N 6.1. Gef. N 6.4.

Weitere Untersuchungen über die Dehydro-benzoylessigsäure sind im Gange.

Odessa, 27. März 1914, Universität, Chemisches Laboratorium.

224. Gust. Komppa und S. V. Hintikka: Über die Totalsynthese des Camphenilons.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Techn. Hochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 27. April 1914.)

Wie der eine von uns neulich in einer Abhandlung in diesen Berichten¹⁾ kurz angab, entsteht bei der trocknen Destillation des Bleisalzes der Camphen-camphersäure das Camphenilon. Da nun die genannte Säure durch die schöne Arbeit von P. Lipp²⁾ ganz neuerdings total synthetisiert wurde, so folgt hieraus, daß durch die Entstehung des Camphenilons aus der Camphen-camphersäure die Totalsynthese desselben erzielt worden ist. Und da ferner die Arbeiten des einen von uns³⁾ und Hrn. Lipps die Richtigkeit der von O. Aschan vorgeschlagenen⁴⁾, aber später wieder bezweifelten⁵⁾ Formel (I) der Camphen-camphersäure bewiesen haben, so wird durch diese hier beschriebene Totalsynthese des

¹⁾ G. Komppa, siehe die Notiz in B. 47, 934 [1914].

²⁾ B. 47, 871 [1914].

³⁾ S. V. Hintikka, B. 47, 512 [1914]; Annal. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. V, Nr. 3 [1914].

⁴⁾ A. 375, 336 [1910] und 383, 57 [1911]. ⁵⁾ A. 398, 307 [1913].