

5. Erich Benary: Über die Isomerie beim β -Benzylamino-crotonsäure-ester, seine Eisenchlorid-Reaktion, sowie die verwandter Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. November 1922.)

In einer Mitteilung über die zwei verschiedenen Formen des β -Benzylamino-crotonsäure-esters kommt Rügheimer¹⁾ zu der Anschauung, daß die höher schmelzende α -Verbindung die Ketoform des β -Benzylimino-buttersäure-esters, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, dagegen die β -Verbindung dessen Enolform, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}:\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, sei, indem also eine Enolisierung der Carbäthoxylgruppe stattfinden soll. Letztere Annahme ist jedoch hier recht unwahrscheinlich, da die Tendenz zur Enolisierung bei dieser Gruppe im allgemeinen gering ist, und nur in solchen Fällen in die Erscheinung tritt, wo eine Häufung von negativen Gruppen an einem Kohlenstoffatom statthat, wie solche Fälle von Rügheimer selbst als Stütze seiner Annahme angeführt werden²⁾. Beim β -Benzylamino-crotonsäure-ester erscheint eine solche Enolisierung indes abnorm, ebenso wie die Bildung von Säurederivaten, die sich von der Enolform ableiten, wie Rügheimer dies für das Anisoyl- bzw. *p*-Nitro-benzoyl-Derivat annimmt.

Was diese Säurederivate anlangt, so ist das Vorliegen von *N*-Derivaten des β -Benzylamino-crotonsäure-esters viel wahrscheinlicher, obwohl ein exakter Beweis dafür schwer möglich erscheint, da in ihnen der Säurerest sowohl mit Alkalien, wie mit Salzsäure leicht abspaltbar ist. Daß mit letzterer nicht das Benzylamid der *p*-Nitro-benzoesäure gebildet wird, ist kein Beweis gegen das Vorliegen eines *N*-Derivates, wie Rügheimer annimmt, da bei unzweifelhaft als *N*-Derivate erwiesenen Verbindungen ähnlicher Art (z. B. den *N*-Phenoxyacetyl-diacetonitrilen³⁾) auch nur Abspaltung des Säurerestes mit Salzsäure erfolgt, und nicht Bildung von Säure-amid nachweisbar ist, wie dies z. B. beim Benzoylamino-crotonsäure-ester gelingt⁴⁾, bei dessen Spaltung übrigens neben Amid sehr viel Benzoessäure entsteht.

1) B. 49, 586 [1916].

2) Gutzeit und Dressel, B. 22, 1413 [1889]. — K. H. Meyer, B. 45, 2864 [1912].

3) Benary und Hosenfeld, B. 55, 3417 [1922].

4) Benary, B. 42, 3912 [1909].

Die Beweisführung Rügheimers bei den Isomeren des β -Benzylamino-crotonsäure-esters selbst stützt sich auf ihr Verhalten gegenüber Eisenchlorid, das mit beiden Formen in verschiedener Weise reagieren soll. Das Verhalten gegen dieses Reagens kann jedoch nicht ohne weiteres zur Konstitutionsbestimmung bei diesen Verbindungen dienen. Denn, wie sich gezeigt hat, ist die Rotfärbung mit Eisenchlorid, die beide Formen zeigen, nicht ihnen selbst eigen, sondern beruht auf Spaltung in Base und Acetessigester.

Ähnliches ist auf Grund ihres Verhaltens für eine Reihe analog konstituierter Verbindungen anzunehmen. In alkohol. Lösung färbt Eisenchlorid z. B. folgende Verbindungen mehr oder weniger rasch: β -Amino-crotonsäure-ester, β -Anilino-(*p*-Toluidino)-crotonsäure-ester, β -Anilino-crotonsäure-methylester, Äthylendiamin-acetessigester, dagegen nicht die Säurederivate, soweit geprüft, weil sie im Gegensatz zu den Ausgangsestern verhältnismäßig viel beständiger als diese gegen Säuren sind. Die Färbung blieb aber in allen Fällen aus, wenn Eisenacetat statt Eisenchlorid verwendet, d. h. die angewandte Eisenchlorid-Lösung vorher mit Natriumacetat versetzt wurde, auch bei beiden Formen des β -Benzylamino-crotonsäure-esters. Weder bei diesen noch bei den beiden Formen des β -Amino-crotonsäure-esters konnte ein wesentlich verschiedenes Verhalten gegenüber Eisenchlorid bei Abwesenheit von Natriumacetat in alkohol. Lösung konstatiert werden; bei beiden Formen des letzteren erfolgt bei Zimmertemperatur nicht sofort Rotfärbung, sondern erst nach einigen Sekunden, danach findet bald Abscheidung eines gallertartigen, wie Eisenhydroxyd aussehenden Niederschlages statt. Durch Abkühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung kann man hier, wie auch bei den β -Benzylamino-crotonsäure-estern die Spaltung derart verzögern, daß zunächst eine Färbung längere Zeit unterbleibt, bei Erwärmung auf Zimmertemperatur erfolgt sie dann rasch.

Mit der Erklärung der Eisenchlorid-Färbung als Spaltungserscheinung in Übereinstimmung steht, daß auch Verbindungen, denen keine Befähigung zur Färbung zukommen sollte, eine Färbung geben; so färbt das Produkt aus ω -Formyl-acetophenon¹⁾ und *N*-Methyl-anilin, dem man die Konstitution $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ geben muß, Eisenchlorid in alkohol. Lösung allmählich rot, Formyl-acetophenon-anil verhält

¹⁾ Claisen, B. 20. 2192 [1887].

sich ähnlich; hier könnte natürlich die Färbung auch auf Übergang der Keto- in die Enolform unter dem Einfluß des Eisenchlorids beruhen. Bei beiden Substanzen bleibt die Färbung jedoch aus, wenn man Natriumacetat der anzuwendenden Eisenchlorid-Lösung zufügt.

Hinsichtlich der Unterschiede im Verhalten der beiden β -Benzylamino-crotonsäure-ester gegenüber sublimiertem Eisenchlorid in Äther und Aceton, die Rügheimer angibt, ist nach dem Gesagten ein Schluß auf die Konstitution kaum herzuleiten; im übrigen wurde das bei der β -Verbindung nachgeprüfte Verhalten gegen sublimiertes Eisenchlorid etwas anders gefunden. In Äther entstand damit ein brauner, öligler Niederschlag, dessen Bildung nicht auf Spaltung beruht, da Zusatz von Alkohol zwar sofort Rotfärbung hervorruft, diese aber ausbleibt, wenn vorher etwas festes Natriumacetat zugefügt wird. In Aceton bewirkt Eisenchlorid einen weißen Niederschlag, keine Färbung. Was die Isomerie der beiden Formen beim β -Benzylamino-crotonsäure-ester anlangt, so ist demnach die Annahme von Keto-Enol-Tautomerie hinfällig. Es ist aber immer noch zweifelhaft, ob es sich hier um *cis-trans*-Isomerie oder Strukturisomerie handelt, worauf im Hinblick auf die Mitteilung von Ott¹⁾ hingewiesen sei.

6. William Küster und Wilhelm Maag: Über die Einwirkung von Diazo-methan auf Farbstoffe und über einige Nitro-pyrrole.

[11. Mittlg. über Gallenfarbstoffe; aus d. Laborat. für organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 7. November 1922.)

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf Hämin resp. Mesoporphyrin werden zwei von den vier das Molekül der Farbstoffe bildenden Pyrrolkernen zerstört, die beiden anderen erleiden an den α, α' -Kohlenstoffatomen eine Anlagerung von Sauerstoff, und es bilden sich Imide β, β' -substituierter Maleinsäuren (Hämatisäure, Methyl-äthyl-maleimimid). Dieser Befund wurde nun auch auf einfacher gebaute Pyrrol-Derivate angewendet, wobei namentlich an eine zweckmäßige Darstellung der Hämatisäure gedacht wurde, die sich synthetisch bisher nicht in beliebigen Mengen erzeugen läßt, und führte beim 3.5-Dimethyl-

¹⁾ B. 55, 2658 [1922].