

Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton durch Siedepunkterhöhung: Aceton 15.45 g, Sbst. 0.1583 g, Temperatur-Erhöhung 0.114°.

$C_5H_{10}N_2O_2$. Ber. Mol.-Gew. 170, Gef. Mol.-Gew. 162.

Hydrazidicarbonpiperidid, $C_5H_{10}N.CO.N_2H_2.CO.NC_5H_{10}$.

Das u. a. hergestellte Hydrazidicarbonpiperidid erhält man durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen einer alkoholischen Lösung von Hydrazidicarbonazid mit Piperidin auf dem Wasserbade und nachheriges Abdestillieren des Alkohols und des überschüssigen Piperidins im Vakuum. Das zurückbleibende, weiße, mehrlartige Piperidid ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus erwärmtem Äther analysenrein. Schmp. 179°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Wasser.

3.802 mg Sbst.: 7.825 mg CO_2 , 2.81 mg H_2O . — 2.234 mg Sbst.: 0.391 ccm N (14°, 727 mm).

$C_{12}H_{22}N_4O_2$. Ber. C 56.70, H 8.27, N 22.05, Gef. C 56.15, H 8.66, N 20.07.

Münster, den 19. Juni 1924.

268. Erich Benary und Peter Lorth¹⁾: Über die Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan auf β -Amino-crotonsäureester und verwandte Verbindungen.

(Eingegangen am 25. Juni 1924.)

Die Studien über das Verhalten des β -Amino-crotonsäureesters und ähnlich konstituierter Verbindungen gegenüber Säurechloriden²⁾, wobei Angriff des Säurechlorids bald am Kohlenstoff, bald am Stickstoff der Aminoverbindung erfolgt, gaben Veranlassung, auch die Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan, das ja den Säurechloriden ähnliche Eigenschaften zeigt, auf derartige Verbindungen zu prüfen. Es wurde, wie bei den Umsetzungen mit Säurechloriden, in Gegenwart von Pyridin gearbeitet, nur mußten die Reaktionen nicht wie dort, bei gewöhnlicher Temperatur, sondern wegen der trägeren Reaktionsfähigkeit des Triphenyl-chlor-methans auf dem Wasserbade vorgenommen werden. β -Amino-crotonsäureester liefert so das erwartete Kupplungsprodukt und zwar ein Stickstoffderivat, den *N*-Triphenylmethyl- β -aminocrotonsäureester (I). Das Vorliegen eines *N*-Derivates ergibt sich daraus, daß die Verbindung mit Phenyl-hydrazin nicht reagiert, was beim Vorliegen eines *C*-Derivates unter Austausch der Aminogruppe der Fall sein müßte, ferner wird sie leicht von Salzsäure unter Abspaltung von Triphenyl-carbinol gespalten. Beim Verseifen liefert sie unter Eliminierung von Kohlendioxyd aus der primär gebildeten Carbonsäure eine sauerstoff-freie Substanz, die als Verbindung II anzusehen ist. Die Reaktion entspricht der Keton-Spaltung beim Acetessigester: $(C_6H_5)_3C.NH.C.(CH_3):CH.COOC_2H_5$ (I) \rightarrow $(CH_3)_2C:N.C(C_6H_5)_3$ (II). Mit Brom gibt letztgenanntes Anil ein Bromid, dessen Analysen annähernd auf ein Tribromid stimmten. Dabei ist am wahrscheinlichsten, daß sich 2 Atome Brom an die Doppelbindung anlagern, während das dritte eine Methylgruppe substituiert.

¹⁾ Peter Lorth, Inaug.-Dissertat., Berlin 1924.

²⁾ B. 42, 3912 [1909], 50, 65 [1917], 54, 2157 [1921], 55, 3417 [1922], 56, 4b und 591 [1923].

Ähnlich dem β -Amino-crotonsäureester reagierten mit Triphenyl-chlor-methan unter Bildung von *N*-Derivaten: Diacetonitril (β -Amino-crotonsäurenitril), Benzoacetodinitril, Acetyl-acetonamin, Benzoyl-acetonamin und β -Amino-crotonsäureanilid. Das Kupplungsprodukt mit letzterem Anilid wird schon von alkoholischem Eisenchlorid gespalten, wie aus der damit auftretenden Blaufärbung hervorgeht. Daß Triphenyl-chlor-methan mit β -Amino-crotonsäureanilid gleichfalls ein *N*-Derivat liefert, zeigt die Abneigung dieses Chlorids zur Bildung von *C*-Derivaten, denn dieses Anilid besitzt gegenüber Säurechloriden besonders starke Tendenz zur Bildung von *C*-Derivaten³⁾. Dem Gesagten entspricht das Verhalten des Triphenyl-chlor-methans gegenüber β -Methylamino-crotonsäureester, der mit Säurechloriden *C*-Derivate liefert⁴⁾; in diesem Falle war überhaupt keine Kupplung der Komponenten zu erzielen.

Aus unsern Versuchen ist zu schließen, daß Triphenyl-chlor-methan mit Verbindungen vom Typus des β -Amino-crotonsäureesters allgemein *N*-Derivate liefert, aber dies nur dann, wenn die Aminogruppe im Molekül nicht substituiert ist.

Beschreibung der Versuche.

N-Triphenylmethyl- β -aminocrotonsäure-äthylester (I).

Eine Lösung von 6 g β -Amino-crotonsäure-äthylester in 6 g Pyridin wird auf dem schwach siedenden Wasserbade nach und nach mit 10.8 g (1 Mol.) Triphenyl-chlor-methan versetzt und dann noch ca. $\frac{1}{4}$ Stde. das Gemisch erwärmt. Beim Abkühlen erstarrt es allmählich vollständig. Man verreibt die Masse mit Wasser, saugt ab, wäscht mit wenig Alkohol nach und krystallisiert am Alkohol um. Man gewinnt so kleine, glänzende Blättchen vom Schmp. 137—138°. Ausbeute ca. 90%.

0.2568 g Sbst.: 0.7594 g CO₂, 0.1578 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 5.2 ccm N (18°, 762 mm), C₂₅H₂₅O₂N. Ber. C 80.83, H 6.78, N 3.77. Gef. C 80.68, H 6.87, N 3.82.

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Chloroform gut löslich, mäßig in Äther. Beim Erhitzen mit Phenyl-hydrazin in alkohol. Lösung bleibt sie unverändert. In essigsaurer wird Triphenyl-carbinol abgespalten. Wäßrige Kali- oder Natronlauge greift auch beim Kochen nicht an. Kochende verdünnte und kalte konz. Salzsäure bewirken Zersetzung unter Bildung von Triphenyl-carbinol.

Kocht man den Ester etwa 2 Stdn. mit überschüssigem alkoholischem Kali unter Rückfluß, verdampft den Alkohol und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser, so bleibt das Aceton-[triphenylmethyl-imid] (II) als feinpluverige Substanz ungelöst. Aus Alkohol bildet es weiße Nadeln vom Schmp. 162°.

0.1209 g Sbst.: 0.3899 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1958 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 761 mm), C₂₂H₂₁N. Ber. C 88.24, H 7.07, N 4.68. Gef. C 87.95, H 6.99, N 4.86.

Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff lösen leicht, Äther schwer. Phenyl-hydrazin bleibt in alkoholischer Lösung ohne Einwirkung. Tropft man zu der Lösung des Imids in Tetrachlorkohlenstoff unter ständigem Schütteln Brom, so tritt unter Erwärmung Entfärbung ein unter Abscheidung einer rotgelben harzigen Masse, die nach Zugabe überschüssigen Broms beim Stehen und Anreiben fest wird. Nach dem Absaugen bildet sie mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen ein weißes Pulver. Es war in den gebräuchlichen Mitteln fast unlöslich und ließ sich nicht umkrystallisieren. Beim Kochen mit Alkohol oder Chloroform trat Zersetzung ein. Berührung mit Wasser

³⁾ noch nicht publiziert.

⁴⁾ B. 42, 3912 [1909]

bewirkte sofort Spaltung unter Bildung von Bromammonium und Triphenyl-carbinol. Die Analysen ergaben das Vorliegen eines Tri-bromids.

$C_{22}H_{20}NBr_3$. Ber. Br 44.57, N 2.60. Gef. Br 43.72, N 2.52.

Im Capillarrohr färbt es sich gegen 230° braun und schmilzt bei 235° völlig.

N-Triphenylmethyl- β -aminocrotonsäure-anilid, $(C_6H_5)_3C.NH.C(CH_3):CH.CO.NH.C_6H_5$, entsteht aus 3.5 g β -Amino-croton-säure-anilid, 2 g Pyridin und 4.8 g Triphenyl-chlor-methan bei gelindem Erwärmen $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade. Das dunkelgefärbte Reaktionsgemisch scheidet mit Wasser ein Öl ab, das beim Anreiben mit Alkohol fest wird. Aus Benzol gewinnt man rechtwinklige Krystallstäbchen vom Schmp. 209° . Ausbeute ca. 75 %.

0.1111 g Sbst.: 0.3384 g CO_2 , 0.0634 g H_2O . — 0.4666 g Sbst.: 27.4 ccm N (20° , 751 mm).

$C_{29}H_{26}N_2O$. Ber. C 83.21, H 6.26, N 6.69. Gef. C 83.10, H 6.38, N 6.67.

Das Anilid ist in Chloroform leicht, in den gebräuchlichen Mitteln sonst mäßig löslich, nicht in Wasser. Beim Kochen mit verd. Salzsäure oder beim Stehen mit konz. Säure erfolgt Abspaltung von Triphenyl-carbinol. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid blau gefärbt, was durch Abspaltung von Acetessigsäure-anilid sich erklärt. Fügt man mit Natriumacetat versetzte Eisenchlorid-Lösung (Eisenacetat) hinzu, so bleibt die Färbung aus⁵⁾.

N-Triphenylmethyl- β -aminocrotonsäure-nitril,
 $(C_6H_5)_3C.NH.C(CH_3):CH.CN$.

Man erwärmt 3.8 g Diacetonitril, 4 g Pyridin und 11 g Triphenyl-chlor-methan gelinde auf dem Wasserbade. Nach ca. 10 Min. beginnt das Gemisch zu erstarren. Auf Zusatz von Wasser bleibt das Kupplungsprodukt ungelöst. Es bildet aus Eisessig derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 250 — 251° . Ausbeute 80 %.

0.1547 g Sbst.: 0.4820 g CO_2 , 0.0869 g H_2O . — 0.1410 g Sbst.: 10.4 ccm N (18° , 760 mm).

$C_{23}H_{20}N_2$. Ber. C 85.14, H 6.21, N 8.64. Gef. C 84.98, H 6.28, N 8.52.

Das Nitril ist gut in Eisessig löslich, schwer in den sonstigen gebräuchlichen Mitteln, nicht in Wasser. Es ist beständig gegen heiße verdünnte und kalte konz. Salzsäure, ebenso gegen siedendes wäbriges oder alkohol. Kali. Kalte konz. Schwefelsäure spaltet unter Bildung von Triphenyl-carbinol.

N-Triphenylmethyl-benzoacetodinitril,
 $(C_6H_5)_3C.NH.C(C_6H_5):CH.CN$.

Man gibt zu einer Lösung von 2.5 g Benzoacetodinitril in 5 g Pyridin 5.3 g Triphenyl-chlor-methan und erwärmt ca. 2 Stdn. gelinde auf dem Wasserbade. Die rotbraune Reaktionsflüssigkeit wird in Äther aufgenommen, dieser mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und dann verdunstet. Beim Aufnehmen des zurückbleibenden dicken Öles in warmem Alkohol, Benzol oder Eisessig erfolgt Krystallisation. Aus Benzol gewinnt man Blättchen vom Schmp. 228 — 229° . Ausbeute ca. 70 %.

0.1431 g Sbst.: 0.4561 g CO_2 , 0.0752 g H_2O . — 0.1429 g Sbst.: 8.9 ccm N (18° , 758 mm).

$C_{28}H_{22}N_2$. Ber. C 87.01, H 5.74, N 7.25. Gef. C 86.95, H 6.00, N 7.18.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, mäßig in Äther, nicht in Wasser. Siedendes alkohol. Kali greift nicht an. Kochendes wäbriges Alkali spaltet Triphenyl-carbinol ab, ebenso kalte konz. Salzsäure.

N-Triphenylmethyl-acetylacetonamin, $CH_3.CO.CH:C(CH_3).NH.C(C_6H_5)_3$ bildet sich aus 3.7 g Acetylacetonamin, 5 g Pyridin

⁵⁾ vergl. ähnliches Benary, B. 56, 53 [1923].

und 10.5 g Triphenyl-chlor-methan bei ca. 1-stdg. gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einer festen Masse. Man verreibt mit Wasser, wäscht mit Alkohol nach und kristallisiert aus letzterem Mittel um. Man erhält dabei klare Täfelchen vom Schmp. 161°.

0.1135 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 3.8 ccm N (18°, 750 mm).
C₂₄H₂₈NO. Ber. C 81.42, H 6.79, N 4.10. Gef. C 84.34, H 6.83, N 4.08.

Das Keton ist gut löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ather, nicht in Wasser. Mit alkohol. Eisenchlorid zeigt es keine Färbung. Mehrstündiges Erhitzen mit alkohol. oder wäßrigem Kali greift nicht an, ebenso nicht Erwärmen mit Phenyl-hydrazin in alkohol. oder essigsaurer Lösung. Kalte konz. Schwefelsäure oder kochende konz. Salzsäure spalten Triphenyl-carbinol ab.

N-Triphenylmethyl-benzoylacetamin,
C₆H₅.CO.CH:C₆(CH₃).NH.C(C₆H₅)₃.

Man erwärmt 1.6 g Benzoylacetamin mit 2.78 g Triphenyl-chlor-methan und 4 g Pyridin ca. 10 Min. gelinde auf dem Wasserbade. Das Reaktionsgemisch erstarrt beim Erkalten. Nach dem Waschen mit Wasser gewinnt man aus Aceton glänzende Blättchen vom Schmp. 192—193°. Ausbeute ca. 80%.

0.1533 g Sbst.: 0.4844 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 5.7 ccm N (19°, 757 mm).
C₂₉H₂₅NO. Ber. C 86.33, H 6.24, N 3.47. Gef. C 86.00, H 6.35, N 3.43.

Das Keton ist leicht löslich in Chloroform, mäßig in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol und Ather, nicht in Wasser. Siedende konz. Salzsäure spaltet unter Bildung von Triphenyl-carbinol. Beim Kochen mit wäßrigem Kali wurden Acetophenon und Triphenyl-carbinol nachgewiesen.

264. H. Pauly, Horst Schmidt und Erich Böhme: Zur Umwandlung von Zimtaldehyd in Zimtalkohol und zur Konstitution des Cubebins.

[Aus d. Privatinstitut von H. Pauly in Würzburg.]
(Eingegangen am 18. Juni 1924.)

Als ungesättigter Aldehyd gleicht der Zimtaldehyd bekanntlich den ungesättigten Ketonen, insofern seine Kohlenstoff-Doppelbindung mit dem Carbonyl um sich anlagernden Wasserstoff in Wettbewerb tritt. Durch Platin- oder Palladium-Sol übertragener Wasserstoff bevorzugt nach Vavon¹⁾ und nach Skita²⁾ die Kohlenstoff-Bindung; er geht nur in untergeordnetem Maße an das Carbonyl. Biologische Reduktion mit gärender Hefe führt dagegen nach E. Róna³⁾ in der Hauptsache zu Zimtalkohol.

Mit rein chemischen Mitteln hat man diesen dem Schritttum gemäß als Hauptprodukt bisher nicht gewinnen können. Barbier und Léser⁴⁾ behaupten, ihn mit 20% Ausbeute bei der Einwirkung von Eisen und Essigsäure auf das Diacetat des Zimtaldehyds erhalten zu haben; ihre Angabe ist in die Lehrbücher übergegangen. Es muß aber Befremden erregen, daß es möglich sei, gerade dann den Zimtaldehyd an seinem Carbonyl zu reduzieren, wenn man dieses geschützt hat. Man sollte so eher eine Reduktion der Kohlenstoff-Doppelbindung erwarten. Wir hielten es deswegen

¹⁾ C. r. 154, 369 [1912]; vergl. auch D. R. P. 295 507 (C. 1917, I 291).

²⁾ B. 48, 1685 [1915]. ³⁾ Bio. Z. 67, 437 [1915]. ⁴⁾ Bl. [3] 33, 858 [1905].