

0.42 g der isomeren Prismen gaben, in derselben Weise reduziert und aufgearbeitet, 0.33 g der gleichen Perchlorat-Krystalle mit der identischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = +50.3^{\circ}/d$.

Überführung in $C_{19}H_{26}O_4N_2$: Eine wie oben hergestellte alkalische Reduktions-Lösung wurde weiter katalytisch hydriert. Es wurden noch 2 H-Äquiv. aufgenommen, und mit Perchlorsäure ließen sich 80% Krystalle isolieren, die nach Form und Drehung ($+70.2^{\circ}/d$) das Salz von $C_{19}H_{26}O_4N_2$ waren.

Das Salz von $C_{19}H_{26}O_4N_2$ entfärbte in $n\text{-KHCO}_3$ $n/_{12}\text{-KMnO}_4$ sofort.

412. Erich Benary: Über eine Bildungsweise ungesättigter Ketone aus substituierten Amino-methylenketonen.

(Eingegangen am 19. September 1931.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ sind u. a. einige *N*-substituierte Amino-methylenketone vom Typus $R.CO.C(R'):CH.N(R'')_2$ (R' kann auch Wasserstoff sein) beschrieben, die aus Oxymethylenketonen und sekundären Aminen erhalten worden waren. Es schien von Interesse, das Verhalten solcher Ketone gegenüber Grignard-Lösungen zu untersuchen, um möglicherweise so unter Anlagerung an die Doppelbindung zu gesättigten Amino-ketonen zu gelangen; erfolgt eine solche Anlagerung doch z. B. vielfach bei der Einwirkung von Grignards Reagens auf substituierte Zimtsäure-anilide²⁾. Es wurde so Phenyl-magnesiumbromid mit β -Acetyl-*N*-dimethyl-vinylamin¹⁾, $CH_3.CO.CH:CH.N(CH_3)_2$, beispielsweise umgesetzt. Dabei resultierte jedoch im wesentlichen ein stickstoff-freies Produkt, das sich der Hauptsache nach als Benzal-aceton erwies. Es war also der Dimethylaminrest gegen Phenyl ausgetauscht worden. Ähnliches ist gelegentlich auch bei den eben zitierten Zimtsäure-aniliden beobachtet worden. Jedoch verlief hier die Reaktion in allen untersuchten Fällen hauptsächlich wie in dem eben erwähnten Beispiel. Es ist möglich, daß dabei zunächst 1.4-Addition des Grignard-Reagens unter Beteiligung der Carbonylgruppe erfolgt, indem bei dem eben angeführten Beispiel ein Zwischenprodukt der Form $CH_3.C(O.MgBr):CH.CH(C_6H_5).N(CH_3)_2$ auftritt, das bei der Zersetzung mit Wasser unter Bildung von Benzal-aceton zerfällt. β -Methyl- β -acetyl-*N*-dimethyl-vinylamin gab, mit Äthyl-magnesiumbromid und Methyl-magnesiumjodid umgesetzt, zwar in bescheidenem Maße basische Produkte, die vermutlich die gesättigten Amino-ketone enthielten, jedoch vornehmlich Propyliden- bzw. Äthyliden-methyl-äthyl-keton. Nicht anders verhielt sich die Base, die den Piperidinrest an Stelle des Dimethylaminrestes enthält. β -Butyryl-*N*-diäthyl-vinylamin, $C_3H_7.CO.CH:CH.N(C_2H_5)_2$, lieferte mit Äthyl-magnesiumbromid entsprechend Propyliden-methyl-propyl-keton. Gänzlich stickstoff-freie Produkte wurden bei Verwendung von Derivaten des Acetophenons erhalten. So gab das Benzoyl-*N*-dimethyl-vinylamin¹⁾ mit Phenyl-magnesiumbromid Benzal-acetophenon und mit Äthyl-magnesiumbromid Propyliden-acetophenon.

¹⁾ Benary, B. 68, 1573 [1930].

²⁾ N. Maxim u. N. Joanid, Bull. Soc. chim. Romania 10, 29, 97 u. 116 [1928].

Letzteres wurde auch aus dem vergleichsweise geprüften *N*-Methyl-*N*-[β -benzoyl-vinyl]-anilin (aus Oxymethylen-acetophenon und Methyl-anilin)³⁾ analog gewonnen. Die so hergestellten ungesättigten Ketone sind zum Teil noch nicht beschrieben worden. Auf dem angegebenen Wege wird man sich leicht weitere derartige Ketone im Bedarfsfalle verschaffen können.

Beschreibung der Versuche.

β -Acetyl-*N*-dimethyl-vinylamin und Phenyl-magnesiumbromid wurden in der Weise zur Einwirkung gebracht, daß zu einer mit Eiskochsalz gekühlten Grignard-Lösung ($1\frac{1}{2}$ Mol.) unter kräftigem Schütteln 1 Mol. der mit absol. Äther verdünnten Base zutropfte. Jeder Tropfen bewirkte die Ausscheidung eines gelben Niederschlages. Nach kurzem Stehen wurde mit überschüssiger eiskalter Salzsäure versetzt; und die ätherische Schicht abgetrennt. Rückstand der Äther-Lösung war ein gelbliches Öl, das unter 17 mm Druck bei 130–136° überging und beim Impfen mit Benzal-aceton größtenteils erstarrte. Die feste Substanz erwies sich als identisch mit diesem Keton. Die salzsaure Lösung gab auf Zusatz von Ammoniak eine ganz geringe Fällung eines zu gelben Flocken erstarrenden Öles.

Bei den folgenden Versuchen wurden jedesmal in gleicher Weise $1\frac{1}{2}$ -2 Mol. der Grignard-Lösung mit 1 Mol. Base in Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung geschah entsprechend.

α -Äthyliden-methyl-äthyl-keton (Methyl- $[\alpha$ -metho- α -propenyl]-keton), $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, wurde bei der Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf β -Methyl- β -acetyl-*N*-dimethyl-vinylamin als gelbliches Öl erhalten, das bei der Destillation als wasser-helles leicht bewegliches Öl vom Sdp. 137° überging.

0.0900 g Sbst.: 0.2420 g CO_2 , 0.0856 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. C 73.39, H 10.29. Gef. C 73.34, H 10.64.

Dieses Keton betreffend war in der Literatur nur eine Angabe über die Mol.-Refraktion und -Dispersion⁴⁾ zu finden.

α -Propyliden-methyl-äthyl-keton, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH}_3):\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, entsprechend mit Äthyl-magnesiumbromid hergestellt, bildet ein wasser-helles, menthol-artig riechendes Öl, das unter 14 mm Druck bei 55–60° siedet.

0.1146 g Sbst.: 0.3149 g CO_2 , 0.1130 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 74.92, H 10.81. Gef. C 74.94, H 11.03.

Bei gewöhnlichem Druck wurde der Sdp. 151° beobachtet, doch scheint das Keton dabei sich zu verändern, da eine derart behandelte Probe bei der Analyse zu hohe C- und H-Werte ergab. Dasselbe Keton entstand bei Einwirkung der Grignard-Lösung auf α -Methyl- α -[piperidino-methylen]-aceton, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$.

α -Propyliden-methyl-*n*-propyl-keton, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus β -*n*-Butyryl-*N*-diäthyl-vinylamin und Äthyl-magnesiumbromid

³⁾ Claisen, B. 21, 1137 [1888]; Benary, B. 56, 54 [1923].

⁴⁾ v. Auwers, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 34 [1911]. — Einer brieflichen Äußerung des Autors zufolge liegt bei dieser Angabe möglicherweise ein Versehen vor.

mid erhältlich, bildet ein wasserhelles Öl von petroleum-artigem Geruch, das unter 25 mm Druck bei 68—72° siedet.

0.1257 g Sbst.: 0.3495 g CO₂, 0.1306 g H₂O.

C₉H₁₄O. Ber. C 76.19, H 11.25. Gef. C 75.83, H 11.62.

β-Benzoyl-*N*-dimethyl-vinylamin und Phenyl-magnesiumbromid lieferten ein Öl, das, bei der Vakuum-Destillation bis auf 100° erwärmt, etwas Phenol und Diphenyl übergehen ließ. Das höher Siedende erwies sich als Benzal-acetophenon.

ω-Propyliden-acetophenon, C₈H₅.CO.CH:CH.C₂H₅, resultierte bei der Einwirkung vorgenannter Base auf Äthyl-magnesiumbromid. Unter 22 mm Druck ging fast alles bei 130—131° über. Das unangenehm riechende, stark lichtbrechende Öl siedete unter gewöhnlichem Druck bei 250—252°.

0.1460 g Sbst.: 0.4418 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.44, H 7.56. Gef. C 82.53, H 7.49.

Bei diesen Versuchen hatte ich mich der Hilfe von Dr. G. A. Bitter zu erfreuen.

413. W. Treibs: Zur Autoxydation α,β-ungesättigter Ketone, III. Mitteil.: Abbau und Konstitution der Piperitolsäure.

(Eingegangen am 3. September 1931.)

In 2 Untersuchungen¹⁾ berichtete ich über die Oxydation des *p*-Menthenons-β-(3) (Piperiton) in alkalisch-alkoholischer Lösung mittels molekularem O₂ oder H₂O₂. Hierbei entstand eine gesättigte krystallisierte Oxy-säure C₁₀H₁₈O₃, die außerordentlich leicht unter der Einwirkung von Säuren, ja sogar schon bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 100°, unter H₂O-Abspaltung in ihr Lacton C₁₀H₁₆O₂ überging. Letzteres ließ sich schwer verseifen, dagegen leicht zum Glykol C₁₀H₂₀O₂ reduzieren, zeigte also die charakteristischen Merkmale eines γ-Lactons. Alkohol. Schwefelsäure führte die Oxy-säure und ihr Lacton unter H₂O-Abspaltung in den Ester einer ungesättigten Säure C₁₀H₁₆O₂ über, womit die tertiäre Natur der OH-Gruppe bewiesen war.

Beim Übergang des Piperitons in die Oxy-säure mußte unter Öffnung des 6-Ringes und erneutem Ringschluß ein anderes cyclisches System entstanden sein. Auf einen 5-Ring deutete die große Ähnlichkeit der physikalischen Konstanten der ungesättigten Säure und des Lactons mit denen der Fencholen-, Campholen- und Pulegensäure, sowie den Lactonen der daraus gewonnenen Oxy-dihydro-säuren hin:

	Sdp.	Dichte	n _D
Campholensäure	258—261°	0.992	1.4712
Fencholensäure	260—261°	1.009	1.4768
Pulegensäure	250—260°	1.007	1.4707
Ungesättigte Säure aus Piperiton	250°	1.008	1.4748
Lacton aus Pulegensäure	126—128° (12 mm)	1.018	1.4606
Lacton aus Piperiton	118—120° (13 mm)	1.010	1.4602

¹⁾ B. 63, 2423 [1930], 64, 2178 [1931].