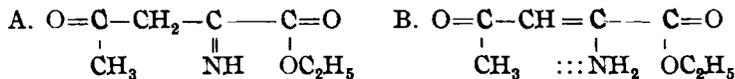


Ein Beispiel für diesen Typus ist die Substanz, die aus dem Ammoniumsalz des Aceton-oxalesters durch freiwillige Wasser-Abspaltung entsteht. Ihre Entdecker, Mumm und Bergell²⁸⁾, fassen sie als α -Imid des Aceton-oxalesters (A) auf; die Möglichkeit, daß der Körper der α -Amino- β -acetyl-acrylsäure-ester (B) sein könne, wird nicht erwähnt.



Wäre die Verbindung tatsächlich ein Imid, so sollte sie ganz schwache Exaltationen besitzen; in Wirklichkeit — vergl. Tab. IV, Nr. 7 — sind aber sowohl Brechungs- wie Zerstreuungsvermögen bei ihr sehr stark erhöht. Formel B verlangt dies; der Körper ist also ein Enamin.

Entsprechend werden die Formeln der von Mumm und Bergell als α -Methylimid des Aceton-oxalsäure-nitrils bezeichneten Verbindung und ihres Phenylimids der Aceton-oxalsäure abzuändern sein, wenn wir dies auch nicht experimentell geprüft haben.

Auch von einer spektrochemischen Untersuchung irgendwelcher Amino-methylen-Verbindungen glaubten wir vorläufig absehen zu dürfen, da Claisen²⁹⁾, der die Amino-methylen-Derivate des Acetyl-acetons, Acetessigesters und Malonesters eingehend untersucht hat, diese Substanzen samt ihren Abkömmlingen bereits als Enamine erkannt und als solche charakterisiert hat.

Auf Grund des zur Zeit vorliegenden Materials darf man zusammenfassend sagen, daß keine Neigung zur Bildung von Iminen mit der Atomgruppierung $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{N}:::$ besteht, sondern an ihrer Stelle Enamine mit der Valenz-Verteilung $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{N}:::$ auftreten. Es empfiehlt sich daher, alle diese Verbindungen einheitlich als Enamine zu formulieren und entsprechend zu benennen. Das schließt natürlich nicht aus, daß diese Substanzen unter bestimmten Bedingungen auch als Ketimine reagieren können.

449. K. v. Auwers und H. Wunderling: Über Ketimid-Enamin-Tautomerie, III. Mitteil.: Chemische und spektrochemische Methode der Struktur-Bestimmung.

(Eingegangen am 9. Oktober 1931.)

In einer langen Reihe von Abhandlungen, von denen wir hier nur die uns in erster Linie berührenden anführen¹⁾, hat Thorpe die Ergebnisse seiner Untersuchungen über Körpergruppen, bei denen Ketimid-Enamin-Tautomerie möglich ist, niedergelegt. Als Ausgangsmaterialien dienten ihm Cyanverbindungen verschiedener Art, die sich unter dem Einfluß von Natriumalkoholat mit sich selber oder mit anderen Substanzen kondensieren. Hierbei entstehen in der Regel zunächst offenkettensförmige Produkte, die

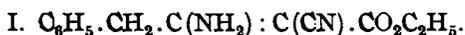
²⁸⁾ B. 45, 3042, 3050 [1912].

²⁹⁾ A. 297, 7, 29, 65, 77 [1897].

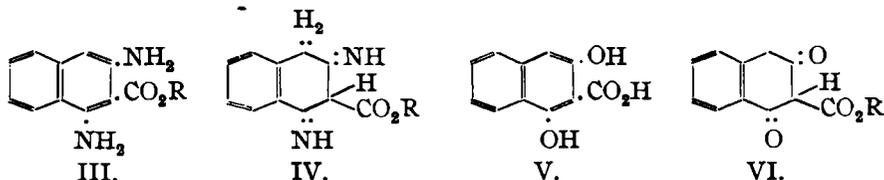
¹⁾ Baron, Rumpf u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 85, 1726 [1904]; Atkinson u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 89, 1916 [1906]; Moore u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 93, 165 [1908]; Bert u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 95, 1506 [1909]; Mitchell u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 97, 2261 [1910]; Thorpe, Journ. chem. Soc. London 101, 249 [1912].

nachträglich durch Mittel wie konz. Schwefelsäure in cyclische Verbindungen umgewandelt werden können; doch kann die Reaktion bei passendem Ausgangsmaterial auch sofort zu ringförmig gebauten Substanzen führen.

Beispielsweise erhielten Thorpe und Atkinson bei der Einwirkung von Natrium-cyanessigester auf Benzylcyanid primär ein Nitril, für das die Formeln I und II in Frage kommen. Konz. Schwefelsäure verwandelt



den Körper in den 1,3-Diamino-naphthoesäure-(2)-äthylester (III, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$).



Da aber der Ester goldgelb gefärbt ist, sieht Thorpe in ihm das Diimid IV, während er der farblosen Säure die Diamino-Formel nach III erteilt. Ebenso soll nach ihm ein Unterschied zwischen dem gelben, als Diketo-Verbindung VI aufgefaßten Ester der 1,3-Dioxy-naphthoesäure-(2) und der farblosen, echt aromatischen freien Säure bestehen. Allerdings bezeichnet der Entdecker dieser Substanzen, Metzner²⁾, auf den sich Thorpe beruft, beide als „gelblich“.

Bedenkt man, mit welcher Leichtigkeit hydro-aromatische Verbindungen, wenn eine Möglichkeit dazu geboten ist, in aromatische übergehen, so wird man gegen die von Thorpe befürworteten Formeln IV und VI Bedenken haben, zumal außer der Farbe keine Gründe für die gewählte Formulierung geltend gemacht werden. Wir haben daher die Struktur der fraglichen Verbindungen auf spektrochemischem Wege zu bestimmen gesucht, denn die von Estern der Formeln IV und VI zu erwartenden Exaltationen lassen sich mit genügender Sicherheit berechnen.

Was zunächst die sauerstoff-haltige Verbindung anlangt, so haben sich für Ketone vom Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Alk}$ als Normalwerte etwa $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +0.5$ und $E\Sigma_{\text{Disp.}} = +28\%$ ergeben³⁾. Gehen diese Körper durch Ringschluß in Substanzen von der Art des α -Tetralons über, so steigen diese Werte etwas an⁴⁾; beispielsweise wurde für die genannte Stammsubstanz $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +0.73$ und $E\Sigma_{\text{Disp.}} = +40\%$ gefunden. Ähnliche Überschüsse im spezif. Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen sollte auch jener Diketotetrahydro-naphthoesäure-ester aufweisen; jedenfalls sollten seine Exaltationen unter $+1.0$ und $+50\%$ bleiben. Aus den — in α -Methyl-naphthalin angestellten — Beobachtungen berechnen sich aber für die Diketon-Formel folgende Zahlen:

$$E\Sigma_{\alpha} = +3.07, E\Sigma_{\beta} = +3.37, E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +213\%.$$

³⁾ A. 298, 383, 386 [1897].

³⁾ B. 45, 2765 [1912].

⁴⁾ A. 415, 120 [1918].

Danach kann die Substanz unmöglich die angenommene Konstitution besitzen, denn daß etwa die hohen Werte durch das Lösungsmittel bedingt seien, darf auf Grund aller Erfahrungen als ausgeschlossen bezeichnet werden.

Legt man der Rechnung die Formel V zugrunde, so erhält man die in Tabelle I unter Nr. 8 verzeichneten Werte. Da α -Methyl-naphthalin und Chinolin in spektrochemischer Hinsicht sich als sehr ähnliche Lösungsmittel erwiesen haben, darf man zum Vergleich die von Krollpfeiffer⁵⁾ in der Naphthalin-Reihe gemachten Beobachtungen heranziehen. Man erkennt dann, daß die gewonnenen Zahlen sich zwanglos den Exaltationen anderer Naphthalin-Derivate anschließen⁶⁾, wenn auch das vorliegende Material zu einer kritischen zahlenmäßigen Beurteilung nicht ausreicht. Jedenfalls unterliegt es nach dem Ergebnis der optischen Untersuchung keinem Zweifel, daß der Ester ein echtes Naphthalin-Derivat ist. Übrigens ist auch seine Färbung so geringfügig, daß kein Anlaß vorliegt, nach einer anderen Formulierung zu suchen. Auf die Untersuchung der freien Säure mußten wir verzichten, da sie von allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln zu schwer aufgenommen wird.

Ganz ähnlich liegen die Dinge bei der stickstoff-haltigen Substanz. Aus Beobachtungen von Moureu und Mignonac⁷⁾ ergibt sich durch Rechnung, daß für Imide vom Schema $C_6H_5.C(:NH).Alk$, genau wie für die entsprechend gebauten Ketone, $E\Sigma_D = +0.5$ ist. (Die Dispersion dieser Verbindungen ist von den Autoren nicht bestimmt worden.) Nimmt man an, daß auch in diesem Fall Ringschluß eine gewisse Erhöhung der Exaltation bewirkt, so wird man bei einem Diimid nach Formel IV einen Überschuß im spezif. Brechungsvermögen von etwa $+0.75$, höchstens aber $+1.0$ erwarten, dazu eine mittlere Exaltation des Zerstreuungsvermögens. In Wirklichkeit berechnen sich aber aus den Beobachtungen für diese Formeln folgende Zahlen:

$$E\Sigma_\alpha = +3.99, E\Sigma_D = +4.42, E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +170\%$$

d. h. Werte, die völlig ausgeschlossen sind. Dagegen passen die sich für Formel III ergebenden Werte (Tabelle I, Nr. 7) vortrefflich zu den früher für Mono- und Di-amino-Derivate des Naphthalins gefundenen spezif. Exaltationen⁸⁾. Die fragliche Verbindung gehört somit zu dieser Körpergruppe; für ihre Farbe ist nach einer anderen Erklärung zu suchen. Auch in diesem Fall erwies sich die freie Säure der optischen Untersuchung unzugänglich.

Das ursprüngliche Kondensationsprodukt faßte Thorpe als β -Imino- α -cyan- γ -phenyl-buttersäure-ester entsprechend Formel II auf, wie er überhaupt anfänglich die Imino-Formeln bevorzugte und die Möglichkeit einer Tautomerie ablehnte. Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen wandte er sich aber diesem Gedanken mehr und mehr zu und suchte systematisch festzustellen, von welchen Faktoren der chemische Charakter dieser Substanzen abhängt. Auf Grund einer Fülle interessanter Beobachtungen kam Thorpe dazu, alle diese Verbindungen in 3 Klassen einzuordnen: Imine, Amine und Substanzen von amphoterem Charakter. Wie nicht anders zu erwarten, ist eine scharfe Abgrenzung dieser Gruppen nicht möglich,

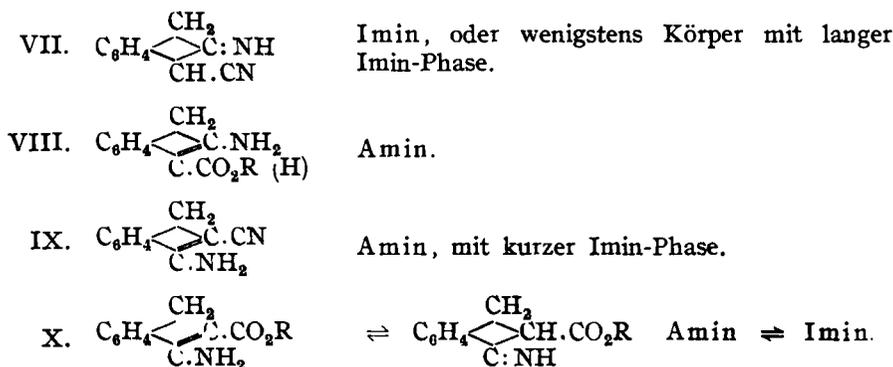
⁵⁾ A. 430, 161 [1923].

⁶⁾ A. 430, 232 [1923].

⁷⁾ Ann. Chim. Phys. [9] 14, 322 [1920].

⁸⁾ A. 430, 234 [1923].

sondern sie gehen von den Iminen mit „kurzer Amin-Phase“ über die Körper mit ausgeprägter Tautomerie zu den Aminen mit „kurzer Imin-Phase“ allmählich ineinander über. Maßgebend für die Natur der einzelnen Verbindungen sind nach Thorpe Art und Zahl der in ihren Molekülen vorkommenden „negativen“ Substituenten, wie CN, CO₂R, CO₂H und C₆H₅; ferner ist die Stellung der Amino- oder Imino-Gruppe zu diesen Radikalen von Bedeutung, und schließlich spielen auch sterische Momente eine Rolle. Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen:



Man sieht erstens, daß nach Thorpe der Ersatz des stark „negativen“ Cyanrestes durch die „schwächer negativen“ Gruppen Carboxalkyl oder Carboxyl den Übergang der Imin-Form in die Amin-Form zur Folge hat (VII \rightarrow VIII). Die gleiche oder eine ähnliche Wirkung soll die Verschiebung des basischen Restes von der 2- in die 1-Stellung haben (VII \rightarrow IX), weil dadurch dieser Rest unter den Einfluß zweier negativer Gruppen gerät. Der Austausch des Cyans gegen Carboxalkyl in der Verbindung IX hat geringere Bedeutung als bei VII, da er nur eine Verschiebung des Gleichgewichtes hervorruft (X). In diesem Fall nimmt Thorpe ein Mitspielen sterischer Einflüsse an.

Die Zuweisung zu einer der 3 Klassen nimmt Thorpe nach dem Verhalten der einzelnen Verbindungen gegen Säuren, insbesondere Salzsäure, vor. Imine sind kaum basisch, lösen sich nicht in konz. Salzsäure und gehen beim Erwärmen mit dieser rasch und vollständig in die entsprechenden Ketone über. Ebenso entstehen Ketone — neben Salmiak — wenn man ihre in wasser-freiem Äther mit Chlorwasserstoff hergestellten Salze mit Wasser zusammenbringt. Amine bilden Salze und werden selbst bei andauerndem Erhitzen mit Säuren nicht hydrolysiert. Die in der Mitte stehenden Substanzen lösen sich in Salzsäure; wie rasch und wie weit ihre Salze durch Wasser unter Rückbildung des Amins oder Umwandlung in das Keton zersetzt werden, soll über die Lage des Gleichgewichtes bzw. über die Länge der Amin- oder Imin-Phase Aufschluß geben.

Im einzelnen lassen sich manche Bedenken gegen Thorpes Ausführungen erheben. Beispielsweise soll die Hydrolyse dieser Substanzen stets über die Imin-Form gehen, jedoch wird z. B. auch der β -Diäthylamino-crotonsäure-ester leicht durch Säuren gespalten, obwohl er ein konstitutiv unveränderliches Amin ist. Auch braucht die leichte Abspaltbarkeit von ein-

fachen oder substituierten Aminogruppen, die an einem doppelt gebundenen Kohlenstoff haften, nicht zu befremden, da auch Carboxyl bei gleicher Bindungsweise nicht selten ungewöhnlich leicht losgelöst wird, wofür Thorpe selber Beispiele bringt⁹⁾.

Wichtiger ist die grundsätzliche Frage, ob zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens jener Stickstoffverbindungen die Annahme von Amin- und Imin-Formen notwendig ist, oder anders ausgedrückt, ob deren Existenz durch die von Thorpe festgestellten chemischen Tatsachen bewiesen ist. Nach unserem Dafürhalten sind diese Fragen zu verneinen. Wenn die Basizität einer Substanz beim Austausch eines Carboxalkyls gegen Cyan abnimmt, so braucht man hierin keinen Übergang einesamins in ein Imin zu erblicken, denn daß negative Substituenten den basischen Charakter einer Verbindung vernichten können, beobachtet man auch bei eindeutigen Aminen; man denke nur an die einfachen aromatischen Amine. Und ebenso braucht die ungleiche Haftfestigkeit des basischen Restes in den einzelnen Fällen nicht auf einen Unterschied zwischen Amin- und Imin-Form zu beruhen, sondern kann gleichfalls durch den Einfluß der Substituenten und sterische Verhältnisse bedingt sein. Wie so oft bei Tautomerie-Problemen, erscheinen auch hier rein chemische Methoden zu ihrer Lösung nicht ausreichend. Auch Thorpe empfindet hin und wieder diese Schwierigkeit, so z. B. wenn er eine Verbindung als Imin, deren Salz aber als ein Amin-Derivat auffaßt.

Um auch hier die Verhältnisse spektrochemisch prüfen zu können, war es für uns erforderlich, zunächst einige ungesättigte Amino-nitrile optisch zu untersuchen, denn bisher war dies nur mit dem Diacetonitril geschehen; überdies erschienen die Beobachtungen an dieser Verbindung nicht ganz einwandfrei.

Das Ergebnis dieser Voruntersuchung ist aus Tabelle I, Nr. 1—6, zu ersehen.

Aus der Tabelle geht zunächst hervor, daß die früheren, zweifelhaft erscheinenden Beobachtungen am Diacetonitril¹⁰⁾ aus irgendeinem Grunde fehlerhaft sind. Nach den neuen Bestimmungen¹¹⁾ haben die Enamin-Nitrile nicht kleinere, sondern größere Exaltationen als die Enamin-Ester, ganz so wie aliphatische Δ^1 -Nitrile optisch stärker exaltiert sind als die entsprechenden Ester. Damit hat sich das Bild des spektrochemischen Verhaltens aller dieser ungesättigten Amino-ester, -ketone und -nitrile einheitlich gestaltet. Ein Unterschied scheint nur insofern zu bestehen, als bei den Nitrilen Störungen der Konjugation in der üblichen Weise deprimierend wirken, während sie bei den Angehörigen der beiden anderen Körpergruppen entgegen der Regel einflußlos zu sein pflegen. Daß die Verminderung der Exaltationen bei der Verbindung Nr. 3 besonders stark ist, überrascht nicht, denn Carboxalkyle gehören zu den am kräftigsten wirkenden störenden Substituenten. Natürlich besteht die Möglichkeit, daß die Substanz kein einheitliches Amin ist; da aber das tautomere Imin normales Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen müßte, könnte es höchstens in geringem Betrage dem Amin bei-

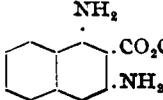
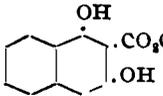
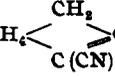
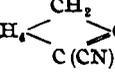
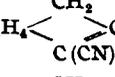
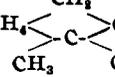
⁹⁾ vergl. z. B. Journ. chem. Soc. London **101**, 251 [1912].

¹⁰⁾ B. **63**, 1079 [1930].

¹¹⁾ Eine zweite Bestimmungs-Reihe lieferte ganz ähnliche Refraktionswerte, doch konnte die Dispersion nicht bestimmt werden.

gemengt sein. Überdies ist der Körper so beständig gegen heiße Säuren, daß er auch nach Thorpes Betrachtungsweise als Amin aufzufassen ist.

Tabelle I.

Nr.	Substanz	t°	EΣ _α	EΣ _D	E($\frac{\Sigma\beta}{-\Sigma\alpha}$)	EΣ _D ²⁰
1	CH ₃ .C(NH ₂):CH.CN	77.3	+3.07	+3.25	+114%	+3.1 ¹⁸⁾
2	CH ₃ .CH ₂ .C(NH ₂):C(CH ₃).CN	18.7	+2.39	+2.52	+95%	+2.4
		65.0	+2.52	+2.66	+97%	+2.55
3	C ₆ H ₅ .CH ₂ .C(NH ₂):C(CO ₂ C ₂ H ₅).CN in Chinolin	18.2	+1.44	+1.49	+62%	+1.5
4	C ₆ H ₅ .C(NH ₂):CH.CN	99.2	+2.49	+2.66	+105%	+2.35
5	C ₆ H ₅ .C(N[C ₂ H ₅] ₂):CH.CN in Chinolin ..	20.0	+1.48	+1.59	+68%	+1.6
6	C ₆ H ₅ .C(N[C ₂ H ₅] ₂):CH.CO ₂ C ₂ H ₅	19.1	+1.49	+1.61	+77%	+1.6
7	 .CO ₂ C ₂ H ₅ in Methyl-naphthalin	19.7	+3.14	+3.54	+133%	+3.55
8	 .CO ₂ C ₂ H ₅ in Methyl-naphthalin	20.8	+2.24	+2.51	+169%	+2.5 ¹⁸⁾
9	C ₆ H ₄  .C.NH ₂ in Chinolin	21.5	+2.59	+2.81	+125%	+2.8
10	C ₆ H ₄  .C.OH in Chinolin	19.8	+1.58	+1.66	—	+1.65
11	C ₆ H ₄  .C.OCH ₃ in Chinolin	19.1	+1.12	+1.25	—	+1.25
12	C ₆ H ₄  .C:O	22.5	+0.76	+0.78	—	+0.8
13	C ₆ H ₅ O ₂ C.CH ₂ .C(NH ₂):CH.CO ₂ C ₂ H ₅ ...	17.3	+1.26	+1.37	+80%	+1.35

Die Verbindungen Nr. 4—6 sind nach ihren EΣ-Werten echte Zimt-Derivate. Die spezif. Exaltationen des β-Amino-zimtsäure-nitrils sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich mit denen des Zimtsäure-nitrils; die Störung der Konjugation durch die Aminogruppe wird also ausgeglichen durch den die Exaltationen steigernden Einfluß der Restvalenzen des Stickstoffs. Dieser reicht dagegen nicht aus, um auch der stärker deprimierenden Wirkung der umfangreicheren *gem.* Diäthylgruppe die Wage zu halten; darum besitzt das β-Diäthylamino-zimtsäure-nitril erheblich geringere Exaltationen. Dasselbe gilt für den Zimtsäure-ester und sein β-Diäthylamino-Derivat.

18) Aus Beobachtungen von Hrn. Dr. Wolter berechnet.

19) Mittelwerte.

Da von den oben besprochenen Inden-Derivaten nur das 2-Amino-1-cyan-inden oder 2-Imino-1-cyan-hydrinden (VII) von Thorpe als Vertreter des Imin-Typus angesehen wird, haben wir uns mit der Untersuchung dieser Substanz begnügt, denn wenn sie sich ihrem spektrochemischen Verhalten nach als Amin erwies, mußten es die anderen Substanzen erst recht sein. Die Untersuchung hat in diesem Sinne entschieden (Nr. 9), wie nicht erst näher dargelegt zu werden braucht. Auch wenn durch den Einfluß des Lösungsmittels, ähnlich wie es bei Naphthylaminen seinerzeit festgestellt wurde, die E_{Σ} -Werte etwas zu hoch ausgefallen sein sollten, würde dies nichts an der Tatsache ändern, daß der Körper ein sehr stark erhöhtes Brechungs- und Zerstreungs-Vermögen besitzt, was mit der Imin-Formel unvereinbar ist.

Um dies noch deutlicher erkennen zu lassen, haben wir zum Vergleich auch das entsprechende 1-Cyan- β -hydrindon samt dessen *O*- und *C*-Methyl-Derivat optisch untersucht (Nr. 10–12). Leider ließ sich die Dispersion dieser Substanzen nicht mit Sicherheit bestimmen, doch genügen für unsere Zwecke die Beobachtungen über die Refraktion. Um die für den *O*-Methyläther, dessen Konstitution feststeht, gefundenen Zahlen beurteilen zu können, muß man ihn mit dem β -Methoxy-styrol, $C_6H_5.CH:CH.O.CH_3$ vergleichen, für das $E_{\Sigma} = +1.86$ und $E_{\Sigma_D} = +1.98$ gefunden wurden¹⁴⁾.

In dem bicyclischen Äther sind in den Äthylenteil des Moleküls 2 störende Substituenten getreten; die Exaltationen müssen daher erheblich sinken. Im freien Hydrindon liegen dieselben Struktur-Verhältnisse vor, nur ist das Methyl, das gleichfalls als störender Substituent wirkt, durch Wasserstoff ersetzt; dies erklärt die im Verhältnis zum Äther höheren Exaltationen der Stammsubstanz. Das Brechungsvermögen des 1-Methyl-Derivats ist etwas höher als erwartet, denn das unsubstituierte β -Hydrindon besitzt nur die schwache Exaltation von etwa +0.3 für die Refraktion¹⁵⁾. Ob unser Präparat der Methyl-Verbindung oder die Bestimmungen nicht ganz einwandfrei waren, oder ob das Keton vielleicht zu einem gewissen Bruchteil enolisiert war, muß dahingestellt bleiben. Wesentlich ist, daß ein entsprechend gebautes Imin höchstens ähnliche Exaltationen aufweisen dürfte, die fragile Verbindung mit ihren 3–4-fach höheren Überschüssen daher eine andere Struktur besitzen, d. h. ein Amin sein muß.

Es liegt vorläufig kein Anlaß vor, noch weitere Vertreter der von Thorpe beschriebenen Körper optisch zu prüfen, denn nachdem die bisher ausgeführten spektrochemischen Untersuchungen übereinstimmend dargetan haben, daß in Fällen, wo eine Ketimin-Enamin-Tautomerie möglich erscheint, die Enamin-Form unbedingt bevorzugt ist, würde man bei weiteren Körpern ähnlicher Art schwerlich etwas anderes finden.

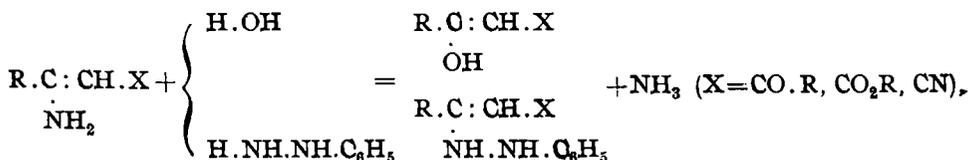
Wir kommen somit zu dem Schluß, daß die von Thorpe vorgenommene Einteilung seiner Verbindungen nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, die von ihm untersuchten Substanzen vielmehr sämtlich als Enamine anzusehen sind. Die Unterschiede im chemischen Verhalten der einzelnen Körper sind nicht eine Folge verschiedener Struktur, sondern sie sind durch die Einflüsse bedingt, die von den Substituenten ausgehen. So wie es leicht und schwer verseifbare Ester, Amide und Nitrile, leicht und

¹⁴⁾ B. 44, 3516 [1911].

¹⁵⁾ B. 52, 129 [1919].

schwer esterifizierbare Säuren, leicht und schwer diazotierbare aromatische Amine gibt — um nur diese Beispiele aufzuzählen — gibt es leicht und schwer hydrolysierbare ungesättigte Amine, und auch die sonstigen chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen können ähnlich abgestuft sein.

Die Versuche Thorpes, in den einzelnen Fällen die Frage: Amin oder Imin? auf rein chemischem Wege zu lösen, sind daher nicht beweisend. Beiläufig sei noch bemerkt, daß es nicht nötig ist, eine Umlagerung in eine tautomere Form anzunehmen, wenn eine Verbindung in einer ihrer angenommenen Struktur widersprechenden Weise zu reagieren scheint. Beispielsweise können sich „Imin-Reaktionen“ eines Amins direkt folgendermaßen abspielen:



worauf dann die entstandenen Produkte entweder in ihrer ursprünglichen Form erhalten bleiben oder sich mehr oder weniger weitgehend in Ketone, Phenyl-hydrazone usw. umlagern.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß die Leistungsfähigkeit der Spektrochemie auf diesem Gebiet, ebenso wie auf anderen, ihre Grenzen hat. Die Frage, ob die von ihr als Enamine erkannten Verbindungen einheitliche Substanzen sind oder gewisse Beimengungen der tautomeren Ketimine enthalten, muß in der Regel offen gelassen werden. Ein Beispiel hierfür möge genügen! Nach Thorpe reagieren auch die von ihm als Imine aufgefaßten Körper mit Natriumäthylat als Amine; die β -Imino-Derivate von α,γ -Dicarbonsäure-estern verhalten sich also wie β -Amino-glutaconsäure-ester¹⁶⁾. Die optische Untersuchung des β -Amino-glutaconsäure-diäthylesters gab die in Tabelle I unter Nr. 13 verzeichneten $E\lambda$ -Werte. Danach besitzt die Verbindung zwar, wie erwartet, starke Exaltationen, doch bleiben diese hinter denen des β -Amino-crotonsäure-esters beträchtlich zurück¹⁷⁾. Ob dieser Unterschied darauf zurückzuführen ist, daß in dem konjugierten

System der störende Substituent R einmal die kleine Methylgruppe, das andere Mal der umfangreiche Komplex $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ist, oder ob die niedrigeren Werte auf eine Beimengung von Ketimin hinweisen, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Die Thorpeschen Arbeiten stammen aus einer Zeit, in der man auf dem Gebiet der organischen Chemie physikalisch-chemische Hilfsmittel weit weniger verwandte als dies heute der Fall ist. Arbeitsweise und Schlußfolgerungen Thorpes entsprechen durchaus den damaligen Anschauungen; auch verlieren seine sorgfältigen und umfassenden Forschungen dadurch nichts an Wert, daß wir deren Ergebnisse in anderer Weise deuten als der Autor es getan hat. Denn die gesetzmäßigen Beziehungen, die Thorpe zwischen dem gesamten chemischen Verhalten eines Enamins und seiner

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **101**, 253 [1912].

¹⁷⁾ vergl. B. **63**, 1076 [1930], Tab. I, Nr. 3.

Ta-

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t°	d ₄ ^t
1	Diacetonitril ¹⁸⁾	$C_6H_8N^I N \equiv C \equiv$	82.06	100	77.3	0.9512
2	Dipropionitril ¹⁹⁾	$C_8H_{10}N^I N \equiv C \equiv$	110.10	100	18.7	0.9525
				100	65.0	0.9241
3	α -Cyan- β -amino- γ -phenyl-crotousäure- äthylester ²⁰⁾ Chinolin	$C_{13}H_{14}O^I O^I N^I N \equiv C \equiv$	230.13	9.807	18.2	1.1000
				100	18.2	1.0938
4	β -Amino-zimtsäure-nitril ²¹⁾	$C_9H_8N^I N \equiv C \equiv$	144.08	100	99.2	1.0554
5	β -Diäthylamino-zimtsäure-nitril ²²⁾ Chinolin	$C_{13}H_{18}N^{III} N \equiv C \equiv$	200.15	14.046	20.0	1.0829
				100	20.0	1.0941
6	β -Diäthylamino-zimtsäure-äthylester ²³⁾ ..	$C_{15}H_{21}O^I O^I N^{III} \equiv$	247.18	100	19.1	1.0314
7	1,3-Diamino-naphthoesäure-(2)-äthyl- ester ²⁴⁾ α -Methyl-naphthalin	$C_{13}H_{14}O^I O^I N^I N \equiv$	230.13	6.008	19.7	1.0320
				100	19.7	1.0209
8	1,3-Dioxy-naphthoesäure-(2)-äthyl- ester ²⁵⁾ α -Methyl-naphthalin	$C_{13}H_{12}O_2^I O^I N^I \equiv$	232.10	10.108	20.8	1.0386
				11.382	17.5	1.0436
				100	20.8	1.0190
				100	17.5	1.0215
9	2-Amino-1-cyan-inden ²⁶⁾ Chinolin	$C_{10}H_8N^I N \equiv C \equiv$	156.08	10.083	21.5	1.1016
				100	21.5	1.0917
10	2-Oxy-1-cyan-inden ²⁶⁾ Chinolin	$C_{10}H_8O^I N \equiv C \equiv$	157.07	9.916	19.8	1.1078
				100	19.8	1.0930
11	2-Methoxy-1-cyan-inden ²⁶⁾ Chinolin	$C_{11}H_8O^I N \equiv C \equiv$	171.08	9.843	19.1	1.1005
				100	19.1	1.0945
12	1-Methyl-1-cyan-hydrindon-(2) ²⁶⁾	$C_{11}H_9O^I N \equiv C \equiv$	171.08	100	22.5	1.1244
13	1-Amino-glutaconsäure-diäthylester ²⁷⁾ ..	$C_9H_{15}O_2^I O_2^I N^I C \equiv$	201.13	100	17.3	1.1130

Konstitution, d. h. Natur, Zahl und Anordnung seiner Substituenten, festgestellt hat, sind in verschiedener Hinsicht auch heute noch von besonderem Interesse.

Wie am Schluß der voranstehenden Mitteilung möchten wir auch hier eine einheitliche Nomenklatur empfehlen. Wie im Beilsteinschen Handbuch der Acetessigester nur als solcher verzeichnet steht, obwohl er z. T.

¹⁸⁾ Holtzwardt, Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 230 [1889].

¹⁹⁾ E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] **38**, 338 [1888].

²⁰⁾ Atkinson u. Thorpe, Journ. chem. Soc. **89**, 1916 [1906].

²¹⁾ Holtzwardt, Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 242 [1889].

²²⁾ Moureu u. Lazennec, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1184 [1906].

²³⁾ Moureu u. Lazennec, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1191 [1906].

²⁴⁾ Atkinson u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **89**, 1920 [1906].

²⁵⁾ Metzner, A. **298**, 383 [1897].

²⁶⁾ Moore u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **93**, 176—181 [1908].

²⁷⁾ Emery, B. **23**, 3762 [1890]. — $n_D = 1.52073$. — $M_r - M_a$ ber. 1.42, gef. 2.70. — $E(M_r - M_a) = +1.28$. — $E(\Sigma\gamma - \Sigma\alpha) = +90\%$.

belle II.

n_a^t	n_{He}^t	n_j^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	Nr.
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1.50944	1.51623	1.53430	23.18	25.78	23.32	26.07	0.49	1.05	+2.52	+2.67	+0.56 ²⁸⁾	1
1.51750	1.52358	1.53934	32.37	35.00	32.56	35.34	0.63	1.23	+2.63	+2.78	+0.60	2
1.50183	1.50757	1.52286		35.15		35.49		1.24	+2.78	+2.93	+0.61	
1.61483	1.62327	1.64527	62.52	65.84	62.94	66.37	1.38	2.23	+3.32	+3.43	+0.85	3
1.61864	1.62733	1.64972										
1.59006	1.59897	1.62498	42.48	46.07	42.81	46.64	1.07	2.19	+3.59	+3.83	+1.12	4
1.60990	1.61828	1.64010	61.37	64.33	61.80	64.99	1.43	2.40	+2.96	+3.19	+0.97	5
1.61725	1.62586	1.64819										
1.54864	1.55549	1.57361	72.51	76.19	72.99	76.98	1.61	2.85	+3.68	+3.99	+1.24	6
1.61323	1.62203	1.64397	63.54	70.77	64.00	72.15	1.52	3.54	+7.23	+8.15	+2.02	7
1.60931	1.61769	1.63934										
1.60910	1.61784	1.64037	59.78	64.87	60.20	65.92	1.37	3.72	+5.09	+5.72	+2.35	8
1.61123	1.61996	1.64262		65.10		66.13		3.65	+5.32	+5.93	+2.28	
1.60832	1.61670	1.63836										
1.61016	1.61853	1.64024										
1.62268	1.63152	1.65474	44.89	48.93	45.23	49.62	1.10	2.48	+4.04	+4.39	+1.38	9
1.61744	1.62596	1.64829										
1.62081	1.62949	—	43.01	45.49	43.33	45.94	1.02	—	+2.48	+2.61	—	10
1.61784	1.62653	—										
1.61545	1.62398	—	47.73	49.65	48.07	50.20	1.10	—	+1.92	+2.13	—	11
1.61837	1.62697	—										
1.54201	1.54682	—	46.59	47.89	46.90	48.24	1.01	—	+1.30	+1.34	—	12
1.49055	1.49575	1.50855	49.76	52.30	50.02	52.77	0.90	1.62	+2.54	+2.75	+0.72 ²⁸⁾	13

enolisiert ist und als Enol reagieren kann, dürfte es nunmehr überflüssig sein, die Enamine unter doppelten Bezeichnungen zu registrieren.

Das

Beobachtungsmaterial

ist in Tabelle II zusammengestellt. Die untersuchten Verbindungen waren sämtlich bekannt; ihre Darstellung erfolgte nach den Vorschriften, auf die in den Fußnoten der Tabelle verwiesen wird.

Marburg, Chemisches Institut.

²⁸⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. Wolter.