

Trotz sorgfältiger Reinigung der wirksamen (—)Dimethyl-bornylamine mit salpetriger Säure scheinen sie alle einen geringen Gehalt an *sek.* Amin aufzuweisen, wie die beim Destillieren des Ester-Gemisches nicht übergehenden Anteile zeigen. Von sehr großer Bedeutung ist aber diese Beimengung von *sek.* Amin nicht, da selbst reines *sek.* Amin ein Ester-Alkohol-Gemisch ergibt mit $\alpha = +4^\circ$. Das *sek.* Amin ist sehr reaktions-träge, und unter den Reaktions-Bedingungen reagiert, selbst wenn ein Überschuß an *sek.* Amin zugesetzt wird, ein großer Teil des Essigsäure-anhydrids mit dem Alkohol. Immerhin dürfte sich die tatsächlich zu erzielende Auswahl noch um 2—3° erhöhen lassen.

Asymmetrische Amid-Bildung mit *sek.* Methyl-bornylamin: Methyl-phenyl-äthylamin ($\alpha = -73^\circ$) ergab mit überschüssigem Hydratropasäure-chlorid bei der Amid-Bildung keine Bevorzugung eines Antipoden des *rac.* Säure-chlorides; dagegen ließ sich auch hier mit Methyl-bornylamin ($\alpha = -50^\circ$) eine Auswahl mit $\alpha = 5.7^\circ$ für das restliche Säure-chlorid erkennen.

213. Richard Wegler und Albert Ruzicka: Über die Enamin-Form von Schiffschén Basen.

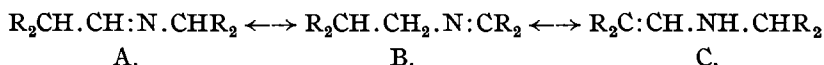
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 3. Mai 1935.)

Als wir vor kurzem versuchten, aus optisch aktivem *d*-Valeraldehyd und Ammoniak oder Aminen über die Schiffschén Basen hinweg durch katalytische Reduktion zu optisch aktiven Aminen zu gelangen, waren wir sehr überrascht, als dabei meist vollständig inaktive und nur mitunter ganz schwach aktive Amine entstanden. Da die weitgehend racemisierten Amine unter den Versuchs-Bedingungen sich nicht weiter racemisieren ließen, konnte der Vorgang der Racemisation nur während der Reduktion der Schiffschén Basen oder bei ihrer Darstellung erfolgt sein. Als die Versuche in der Art abgeändert wurden, daß die Reaktions-Partner erst ganz kurz vor der Reduktion zusammengegeben wurden oder, noch besser, erst im Reduktions-Gefäß während der Reduktion sich die Aldimine bilden konnten, ergaben sich aktive Amine. Die Reduktionsstufe als Ort der Racemisation war damit ausgeschaltet. Wenn die Bildung der Schiffschén Basen aus *d*-Valeraldehyd und Ammoniak, Methylamin, Benzylamin, Anilin oder α -Phenyl-äthylamin sehr vorsichtig unter Vermeidung jeglicher Erwärmung bei Eis-Temperatur ausgeführt wurde, resultierten in jedem Falle die entsprechenden optisch aktiven Basen. Nach anschließender Vakuum-Destillation oder auch nach längerem Stehenlassen bei 15—20° war stets vollständige Racemisation eingetreten.

Da bei dem verwendeten Valeraldehyd und dem auch zur Anwendung gebrachten optisch aktiven Hydratropaaldehyd in α -Stellung sich das Asymmetrie-Zentrum mit einem, auch im ersten Falle, etwas aktivierten Wasserstoffatom befindet, mußte die Racemisation über eine Verbindung hinweg verlaufen, bei der diese Asymmetrie aufgehoben wurde. In Frage

kommen als Umlagerungs-Gleichgewichte der Schiffschen Basen folgende:



Die Umlagerung in eine andere Schiffsche Base (A \longleftrightarrow B) scheidet aus, da dabei das Asymmetrie-Zentrum unberührt bleibt und zudem bei der Wieder-aufspaltung der Base ein neuer Aldehyd entstehen müßte, was bei dem Kondensationsprodukt aus Benzylamin und Hydratropaaldehyd nicht beobachtet werden konnte. In Betracht zu ziehen ist somit nur die enol-artige Umlagerung in die Enamine (A \longleftrightarrow C). Aus Gründen der raschen und vollständigen Wieder-aufspaltung darf man annehmen, daß das Gleichgewicht weitgehend auf Seiten von (A) liegt.

Derartige Enol-Umlagerungen und damit verbundene Racemisationen sind in der Literatur allgemein bekannt bei Säuren, Estern, Amiden und bei Nitrilen. Besonders rasch verläuft die Racemisation von Verbindungen mit einem α -Asymmetrie-Zentrum, das ein durch eine Phenylgruppe beweglich gemachtes Wasserstoffatom besitzt¹⁾. Aber auch Ketone scheinen auf Grund enol-artiger Umlagerung zur Racemisation zu neigen, wie schon Beckmann²⁾ beim Menthon annahm.

Bei der Gruppierung C:N.R wird heute fast allgemein die Möglichkeit als gegeben angenommen, in tautomerer Enamin-Form aufzutreten³⁾, wenn die benachbarte Methylengruppe sich an eine Carbonylgruppe anschließt, wie etwa beim Acetessigester. Selbst Hydrazone solcher Verbindungen sollen nach spektrochemischen Untersuchungen von K. v. Auwers und Susemihl⁴⁾ wenigstens teilweise in der Enamin-Form vorliegen. Im Gegensatz zu Short und Watt⁵⁾, die auch für das Aceton-anil eine Enamin-Struktur als wahrscheinlich ansehen (wenigstens in geringer Menge), kommen Auwers und Wunderlich⁶⁾ unter Zurückweisung der Auswertung der Messungen von Short und Watt auf Grund eigener Untersuchungen zu der Ablehnung eines Vorkommens von Aldiminen in Enamin-Form, selbst dann noch, wenn ein Wasserstoffatom in α -Stellung durch die benachbarte Phenylgruppe aktiviert ist wie beim Hydratropaaldehyd. Mit Ausschluß der Ketimine aus Verbindungen vom Typus des Acetessigesters oder Benzoyl-acetons wird somit bis heute für Aldimine und Ketimine die übliche Formulierung als richtig angesehen; immerhin ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß in einzelnen bevorzugten Fällen, wie bei Acetylderivaten der Ketimin-Form der Brenztraubensäure, eine chemische Reaktion auch nach der Enamin-Form erfolgen kann⁷⁾.

Wenn schon beim *d*-Valeraldehyd-imin in so leichter Weise Racemisation auftrat, daß bereits mehrtägiges Stehen bei 15–20° genügte, dann mußte eine optisch aktive Schiffsche Base aus optisch aktivem Hydratropaaldehyd

¹⁾ Mc. Kenzie u. H. Wren, Journ. chem. Soc. London **117**, 680 [1920]; Mc. Kenzie u. I. A. Smith, B. **58**, 894 [1925]; H. Wren, Journ. chem. Soc. London **113**, 210 [1918]; I. A. Smith, B. **64**, 430 [1931].

²⁾ Beckmann, A. **250**, 360 [1898].

³⁾ S. J. Roll u. Roger Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3469 [1931].

⁴⁾ B. **63**, 1072 [1930].

⁵⁾ Short u. Watt, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2293.

⁶⁾ B. **65**, 70 [1932].

⁷⁾ M. Bergmann u. Grafe, Ztschr. physiol. Chem. **187**, 187 [1930].

höchstwahrscheinlich nicht mehr existenzfähig sein, was auch durch das Experiment erwiesen wurde. Auch ein durch Verseifen von Schiffschens Basen des *akt.* Hydratropaaldehyds gewonnener Aldehyd war vollständig inaktiv. (Bei wiederholter Vakuum-Destillation zeigte der Aldehyd vorher keine Racemisation.) Der Hydratropaaldehyd wurde mit der geringen Aktivität von 0.5° erhalten (M. Betti⁸) beobachtete bei der Spaltung des *p*-Methoxyhydratropaaldehydes auch nur $\alpha = 2.4^\circ$, aus verd. Lösung berechnet). Die Wahrscheinlichkeit, daß sich während der Spaltung des Aldehyds über das Semicarbazon mit optisch *akt.* Phenyl-äthyl-semicarbazid⁹) das Semicarbazon racemisiert hat, ist sehr gering, denn der Valeraldehyd ergab weder als Phenylhydrazon beim Destillieren im Vakuum, noch als Semicarbazon beim stundenlangen Erhitzen im Wasserbade irgendwelche Anzeichen von Racemisation. Die Gruppierung C:N.NH.R scheint also keiner enamin-artigen Umlagerung fähig zu sein.

Die Frage nach der Racemisierbarkeit von Schiffschens Basen, Hydrazonen und Semicarbazonen mit Aldehyden, die das Asymmetrie-Zentrum in α -Stellung haben, scheint mir deswegen untersuchungswert, weil die meisten Aldehyde über solche Verbindungen hinweg der Spaltung unterworfen werden¹⁰), ohne daß man sich seither der Unwahrscheinlichkeit zur Durchführung erfolgreicher Spaltungen dieser Art bewußt geworden wäre.

Beschreibung der Versuche.

d-Valeraldehyd und Isovaleraldehyd: Die Aldehyde wurden gewonnen durch Oxydation eines Alkohol-Gemisches mit Schwefelsäure-Natriumbichromat. Der aktive Amylalkohol wurde vorher angereichert durch wiederholte Fraktion eines Melasse-Fuselöles¹¹) bei Sdp.₇₅₈ 125—129° ($\alpha = +2.2$ — 2.4°). Der Aldehyd hatte nach sorgfältigem Fraktionieren bei 92° meist $\alpha = +10$ — 11° .

Schiffsche Basen des Aldehyd-Gemisches: Äquivalente Mengen Amin und Aldehyd wurden nach Verdünnung mit der 4-fachen Menge Äther unter guter Kühlung langsam vermischt. Das Gemisch wurde mit viel Natriumsulfat bei Temperaturen unter 5° etwa 3 Stdn. getrocknet, dann filtriert und der Äther in 1/2 Stde. bei 20° abgesaugt. Mit Benzylamin z. B. ergab sich dann eine Schiffsche Base von $\alpha = +4.30^\circ$, mit Anilin $\alpha = +5.4^\circ$, mit Phenylhydrazin $\alpha = +12.7^\circ$.

Racemisierung: Die so dargestellten Basen, sowie verschiedene andere, mit Ammoniak, Methylamin, Phenyl-äthylamin usw., ergaben alle nach 10-stdg. Erwärmen im Thermostaten bei 50° $\alpha = 0^\circ$. Nicht racemisiert wurden das Phenylhydrazon, sowie das Semicarbazon (Schmp. 105°).

Das Semicarbazon ergab $\alpha = +3.1^\circ$ (1.9 g, gelöst in 8 ccm absol. Äthylalkohol im 2-cm-Rohr). Die Racemisation der Schiffschens Basen kann sehr stark verlangsamt werden, wenn etwas Amin den Basen zugesetzt wird. Vermutlich wird dann die Bildung des Enamins zurückgedrängt.

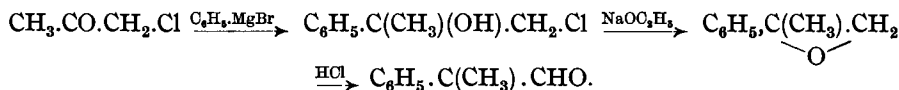
⁸) B. 63, 874 [1930].

⁹) V. Hopper u. F. J. Wilson, Journ. chem. Soc. London 130, 2483 [1928].

¹⁰) S. Sabetay, Compt. rend. Acad. Sciences 190, 1016 [1930].

¹¹) Die Firma Hans Wiessner, Spritfabrik, Sichen b. Eppingen i. B., stellte uns größere Mengen Melasse-Fuselöl zur Verfügung, wofür ihr auch hier bestens gedankt sei.

Hydratropaaldehyd: Die Darstellung geschah nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren¹²⁾ auf folgendem Wege:



Wiederholte Darstellungen haben gezeigt, daß die Ausbeute an Phenyl-methyl-äthylenoxyd wesentlich erhöht wird, wenn die Salzsäure-Abspaltung mit Natriumalkoholat in 10% Überschuß geschieht. Die Aufspaltung des Oxydes zum Aldehyd geschah im Wasserdampf-Strom, indem in den Reaktionskolben getrennt stets Oxyd und 15-proz. Salzsäure zutropften. Aus 170 g Phenyl-methyl-äthylenchlorhydrin erhielten wir so etwa 85 g Aldehyd.

Spaltung des Hydratropaaldehydes: 21.5 g (—)α-Phenyl-äthyl-semicarbazid-Chlorhydrat werden in 170 ccm 50-proz. Alkohol in der Hitze gelöst und 13.4 g Hydratropaaldehyd zugesetzt. Nach der Zugabe einer Lösung von 25 g Natriumacetat in Wasser wird auf dem Wasserbade langsam so weit eingedampft, daß eine Trübung auftritt. In der Kälte scheidet sich ein öliges Produkt aus, das meist nach 1—2 Tagen im Eis-Schrank beim wiederholten Reiben erstarrt. Aus 90-proz. Alkohol nochmals umkrystallisiert, ergaben sich 12 g Semicarbazon vom Schmp. 101—103°. Der Aldehyd wird leicht fast vollständig wiedererhalten, wenn man das Produkt im Wasserdampf-Strom mit verd. Schwefelsäure aufspaltet. Sdp.₁₂ 88°, α_D²⁰ = —0.55°. Verschiedene Amine ergaben mit diesem Hydratropaaldehyd nur inaktive Verbindungen, aus denen auch nur inaktiver Aldehyd isoliert werden konnte. Die Aufspaltung geschah wie beim Semicarbazon.

214. Roland Scholl und Joachim Donat: Anhydrierung und Cyclisierung von 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon-mono- und -dioxim zu Dimethyl-*m*-xyloylo-5.10-benzoylen-morphanthridon und Tetramethyl-5.10:10'.5'-bi-morphanthridonylen (VI. Mitteil.¹⁾ über Morphanthridone).

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 6. Mai 1935.)

Wie aus den früheren Mitteilungen hervorgeht, werden 1-Aroyl-anthrachinon-9-oxime mit einer freien *ortho*-Stellung im Aroyl leicht nach I → II zu Benzoylen-morphanthridonen anhydriert, sofern die Stellung 2 im Anthrachinonreste nicht durch Methyl besetzt ist. In diesem Falle ist die *syn*-Oxim-Form nach unserer Annahme so gefestigt, daß sie nicht in die für die Morphanthridon-Bildung erforderliche *anti*-Form übergeht. Es wäre wohl der Mühe wert gewesen, dem Einflusse anderer Substituenten in Stellung 2, auch in anderen Stellungen desselben Benzolkerns, nachzugehen. Da die Untersuchungen aus äußeren Gründen zum Abschluß drängten, haben wir uns damit begnügt, den Einfluß eines Aroylrestes in Stellung 5 zu prüfen. Wir trafen diese Wahl, weil anzunehmen war, daß 1.5-Diaroyl-anthrachinone,

¹²⁾ A. Klages, B. 38, 1969 [1905].

¹⁾ V. Mitteil.: R. Scholl u. Ed. J. Müller, B. 68, 801 [1935].