

N.N'-Dimethyl-*N.N'*-dibenzyl-hexamethylen-diamin-*N.N'*-dioxyd (IX; R = CH₃, R' = CH₂·C₆H₅, n = 6): Aus 24 g 1.6-Dibrom-hexan, 36 g Methyl-benzyl-amin und 15 ccm Alkohol entstanden nach 24stdg. Erhitzen im Bombenrohr bei 150° 11 g (35% d.Th. bez. auf Dibromhexan) *N.N'*-Dimethyl-*N.N'*-dibenzyl-hexamethylendiamin mit dem Sdp._{0.01} 175–176°.

C₂₂H₃₂N₂ (324.5) Ber. N 8.63 Gef. N 8.47

11 g des Diamins, 20 ccm Perhydrol (5 Moll. H₂O₂/Aminogruppe) und 20 ccm Äthanol führten nach 2tägig. Rühren bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute (13.3 g) zum Dihydrat des Diamins. Das i.Vak. getrocknete Rohprodukt konnten wir aus absol. Alkohol mittels absol. Äthers umfällen und erhielten so ein weißes, hygroskopisches Pulver mit dem Schmp. 113°.

C₂₂H₃₂O₂N₂·2H₂O (392.5) Ber. N 7.14 Gef. N 7.00

Aus wäbr. Lösung konnte das Pikrat erhalten werden; Schmp. 69–72°.

C₂₂H₃₂O₂N₂·2C₆H₃O₇N₃ (814.7) Ber. C 50.12 H 4.70 N 13.75 Gef. C 50.75 H 5.26 N 13.94

Die quantitative Mikrohydrierung von 2.448 mg in 2 ccm Alkohol und 9.2 mg Pd/BaSO₄ (5-proz.) ergab die Aufnahme von 2 Moll. H₂ innerhalb weniger Minuten. Nach 30 Min. betrug die Aufnahme 3.97 Moll. Von diesem Zeitpunkt an war nur eine langsam weiterlaufende Hydrierung zu beobachten.

N.N'-Dicyclohexamethylen-hexamethylendiamin-*N.N'*-dioxyd (IX; R, R' = [CH₂]₆, n = 6): Die als Ausgangsmaterial benötigten 7.5 g des *N.N'*-Dicyclohexamethylen-hexamethylendiamins konnten in der üblichen Weise aus 20 g 1.6-Dibromhexan und 19.5 g Hexamethylenimin erhalten werden. Ausbeute 33% d.Th. bez. auf Dibromhexan; Sdp._{0.10} 141–145°.

C₁₈H₃₆N₂ (280.5) Ber. N 9.99 Gef. N 10.37

Aus 7.5 g Diamin erhielten wir nach Zugabe von 60 ccm Wasserstoffperoxyd (30-proz.) und 20 ccm Alkohol nach einigen Stdn. das Diamindioxyd zunächst als zähe Masse, welche nach tagelangem Trocknen fest wurde. Die Ausbeute war quantitativ und betrug 8.4 g.

C₁₈H₃₆O₂N₂·H₂O (330.6) Ber. C 65.41 H 11.59 N 8.48 Gef. C 65.07 H 11.43 N 8.22

Das aus wäbr. Lösung anfallende Dipikrat zeigte den Schmp. 152–153°.

C₁₈H₃₆O₆N₂·2C₆H₃O₇N₃ (770.7) Ber. C 46.75 H 5.49 N 14.54 Gef. C 46.88 H 5.52 N 14.83

172. Friedrich Nerdel und Erich Henkel: Neue Methoden zur Spaltung racemischer Carbonylverbindungen, I. Mittel.: *d*-Tartramidsäurehydrazid, ein neues optisch aktives Carbonylreagens

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 23. Mai 1952)

Darstellung und Eigenschaften von *d*-Tartramidsäurehydrazid werden beschrieben. Die leicht zugängliche Verbindung liefert mit zahlreichen Carbonylverbindungen gut kristallisierende Derivate, „*d*-Tartramazone“, und ist zur Antipoden-Spaltung geeignet, wie die Gewinnung von (+)-2.6-Dimethyl-octanal-(8) aus racemischem Ausgangsmaterial zeigt.

Im Rahmen von Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und optischer Aktivität waren wir vor das Problem der Spaltung einer ganzen Reihe von *d,l*-Carbonylverbindungen gestellt.

Bisher sind für derartige Zwecke etwa zwanzig optisch aktive Carbonylreagenzien entwickelt oder vorgeschlagen worden, unter denen die folgenden besonders hervorzuheben

sind: δ -[d - α -Phenyl-äthyl]-semicarbazid¹⁾, δ -[d - α -Phenyl-propyl]-semicarbazid²⁾, l -Menthyl-semicarbazid³⁾, l -Menthyl- N -amino-carbammat⁴⁾, d -Mandelsäure-hydrazid⁵⁾, d -Phenyl-äthylamin-hydrogensulfit⁶⁾ und 5-[α -Phenyl-äthyl]-semioxamazid⁷⁾. Schon die Zahl der Verbindungen sowie die Tatsache, daß immer wieder neue Stoffe dieser Art hergestellt werden, deuten auf die Schwierigkeiten bei der Anwendung und auf das Fehlen einer allgemein brauchbaren Methode zur Antipoden-Spaltung von Carbonylverbindungen hin. Die Literaturangaben bestätigen, daß die Anwendbarkeit eines optisch aktiven Carbonylreagenzes im großen und ganzen auf einzelne Verbindungen beschränkt ist, während bei anderen ein Versagen zu verzeichnen ist, wobei die verschiedensten Ursachen, wie mangelhafte Kristallisation, Racemisierungs-Erscheinungen oder Schwerlöslichkeit der Partialracemate, eine Rolle spielen können. Der zuletzt genannte Fall wurde z. B. vor kurzem bei eigenen Versuchen zur Zerlegung von d,l -3-Methyl-hexanon-(4) mit dem sonst vorzüglich bewährten l -Menthyl- N -amino-carbammat⁴⁾ beobachtet. Zwar bildeten Keton und Reagens ein sehr gut kristallisierendes Derivat; dieses zeigte jedoch bei wiederholtem Umkristallisieren aus Petroläther oder Cyclohexan keinerlei Differenzierung hinsichtlich des spezifischen Drehwertes.

Es erschien wünschenswert, Untersuchungen in zweierlei Richtung durchzuführen: 1.) Darstellung und Prüfung eines neuen Carbonylreagenzes auf der Basis der leicht zugänglichen d -Weinsäure; 2.) Versuche, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Antipoden-Spaltung von Carbonylverbindungen zu finden, welches durch die Verknüpfung der Carbonylverbindung mit einem geeigneten Zwischenstück zu einer Verbindung der allgemeinen Formel $\text{>C:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{X}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ und anschließende Salzbildung mit optisch aktiven Basen gekennzeichnet ist.

Im folgenden wird über den ersten Teil dieser Untersuchungen berichtet, während die unter 2.) erwähnten Versuche einer späteren Mitteilung vorbehalten sein sollen.

Bisher scheinen durch Veränderung der Carbonylfunktion gebildete Derivate der d -Weinsäure mit einer einzigen Ausnahme noch nicht zum Zwecke der Antipoden-Spaltung angewandt worden zu sein. Diese Ausnahme betrifft die Zerlegung von inaktiven Alkoholen über d -Tartranilsäure-ester⁸⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{R}$, ein Verfahren, das gegenüber der Phthalestermethode ohne größere Bedeutung geblieben ist. Es war naheliegend, die eine der Carboxygruppen der d -Weinsäure in die Hydrazidgruppe, die andere in die relativ inerte und zugleich kristallisationsfördernde Amidgruppe zu verwandeln.

Die Darstellung des d -Tartramidsäure-hydrazids (I) gestaltet sich außerordentlich einfach: d -Weinsäure-dimethylester wird durch Einwirkung von methanolischer Ammoniak-Lösung geeigneter Konzentration in den – merkwürdigerweise noch nicht beschriebenen – d -Tartramidsäure-methylester (II)

1) I. V. Hopper u. F. J. Wilson, Journ. chem. Soc. London 1928, 2483.

2) A. J. Little, J. M'Lean u. F. J. Wilson, Journ. chem. Soc. London 1940, 336.

3) A. B. Crawford u. F. J. Wilson, Journ. chem. Soc. London 1934, 1122.

4) R. B. Woodward, T. P. Kohmann u. G. C. Harris, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 120 [1941].

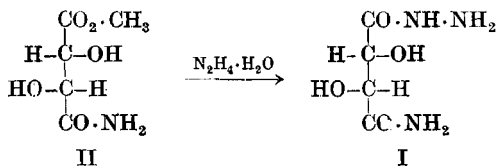
5) E. M. Luis u. A. McKenzie, Journ. chem. Soc. London 1941, 647.

6) R. Adams u. J. D. Garber, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 522 [1949].

7) N. J. Leonard u. J. H. Boyer, Journ. org. Chem. 15, 42 [1950].

8) F. Barrow u. R. G. Atkinson, Journ. chem. Soc. London 1939, 638.

übergeführt und dieser in Methanol mit Hydrazinhydrat behandelt, wobei das neue Reagens im Verlaufe einiger Stunden nahezu quantitativ abgeschieden wird.



Die Verbindung ist in Wasser gut, in Methanol und Alkohol sowie Glykol-monomethyläther schwer und in allen typisch organischen Lösungsmitteln praktisch nicht löslich. Sie zersetzt sich bei 152° unter NH₃-Entwicklung. Die Rotationsdispersionen von I und II, die beide ein Minimum bei etwa 7000 Å aufweisen, sind im Versuchsteil wiedergegeben.

Das *d*-Tartramidsäure-hydrazid liefert mit einer ganzen Reihe von Carbonylverbindungen gut kristallisierende *d*-Tartramidsäure-hydrzone, für die hier die abgekürzte Bezeichnung *d*-Tartramazone vorgeschlagen sei. Bisher wurden dargestellt die Derivate von Benzaldehyd, Anisaldehyd, Butyraldehyd, Caprylaldehyd, Pelargonaldehyd, Acetophenon, Methyl-*n*-nonyl-keton und Äthyl-*n*-amyl-keton und darüber hinaus *d*-Tartramazone von den folgenden, ein Asymmetriezentrum enthaltenden Verbindungen gewonnen: *d,l*-Hydratropaaldehyd, *d,l*-Äthyl-*n*-amyl-acetaldehyd⁹⁾, *d,l*-2.6-Dimethyl-octanal-(8) und *d*-3-Methyl-cyclohexanon.

Zur Darstellung der *d*-Tartramazone dienen zwei Methoden: 1.) Eine Art „Ausfällung“ durch Zugabe der betreffenden Verbindung zu einer mit etwas Methanol versetzten wäßrigen Lösung von I; 2.) Erwärmung der Komponenten in siedendem Methanol und Abscheidung der Derivate durch Abkühlen, gegebenenfalls nach Zugabe von etwas Wasser.

Die Rückgewinnung der Carbonylverbindungen aus den Derivaten läßt sich durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ohne Schwierigkeiten bewerkstelligen.

Die Verwendung von Glykol-monomethyläther an Stelle von Methanol bei der oben erwähnten zweiten Darstellungsmethode für *d*-Tartramazone war im Falle des Äthyl-*n*-amyl-acetaldehyds erfolgreich. Jedoch ist das Arbeiten bei der Siedetemperatur des Glykol-monomethyläthers (117°) nicht immer unbedenklich, wie die Bildung von Methylphenyl-ketazin und eines nicht identifizierten Produktes vom Schmp. 232–233° (Zers.) bei der Umsetzung von I mit Acetophenon zeigt. Die Durchführung der Reaktion in Methanol ergab ausschließlich das zu erwartende Acetophenon-*d*-tartramazon vom Schmp. 191–192°.

In einer Reihe von Fällen konnten nach den beiden oben beschriebenen Verfahren keine Tartramazone gewonnen werden. Die Ketoalkohole Pentanol-(2)-on-(3) und Pentanol-(2)-on-(4) lieferten z. B. kleisterartige Produkte. Verschiedene aliphatische Ketone, darunter 3-Methyl-hexanon-(4) und 3-Methyl-hexanon-(5) sowie Di-*n*-butyl-keton, ergaben dagegen amorphe, sich oberhalb 200° unscharf zersetzende, in der Hitze zum Teil plastische Massen von offenbar polymerem Charakter. Zusätze von Natriumacetat oder (bzw. und) Essigsäure, die wegen einer möglichen Katalysator-Wirkung vorgenommen wurden, änderten an dem Reaktionsbild nichts.

Daß *d*-Tartramazone erfolgreich zur Antipoden-Spaltung verwendet werden können, wird durch die Gewinnung von (+)-2.6-Dimethyl-octanal-(8) aus

⁹⁾ Darst. des Aldehyds s. F. Nerdel u. I. Spaeth, B. 84, 971 [1951].

racemischem Ausgangsmaterial demonstriert. Nach dreimaligem Umkristallisieren des Tartramazons aus Alkohol wurde durch Zerlegung mit etwa 9*n* Schwefelsäure ein Aldehyd von 92-proz. optischer Reinheit erhalten.

Die bisherigen Versuche lassen bereits erkennen, daß das *d*-Tartramidsäurehydrazid ebenso wie die anderen optisch aktiven Carbonylreagenzien kein universelles Mittel zur Spaltung von Carbonylverbindungen sein kann. Infolge seiner einfachen Darstellung aus einem sehr leicht zugänglichen optisch aktiven Ausgangsmaterial dürfte es jedoch eine wertvolle Ergänzung der Liste seiner schon einmal mit Erfolg für Spaltungen verwendeten Vorgänger¹⁰⁾ sein.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes sind wir zu großem Dank verpflichtet für die Gewährung eines Stipendiums, ebenso der Gesellschaft der Freunde der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

d,l-3-Methyl-hexanon-(4)-*l*-menthyl-hydrazon: 5.5 g Keton und 8.5 g *l*-Menthyl-*N*-amino-carbammat⁴⁾ wurden in 65 ccm Methanol 3 Stdn. gekocht. Am nächsten Tage wurde der Kristallbrei abgesaugt. Aus dem Filtrat ließ sich durch Zugabe von 10 ccm Wasser in der Hitze und anschließende langsame Abkühlung eine weitere Fraktion gewinnen. Insgesamt wurden 13.1 g feiner seidiger Nadeln vom Schmp. 133 bis 136.5° und $[\alpha]_D^{25}$: -55.0° (Methanol; *c* = 2.96, *l* = 2 dm) erhalten. Eine zur Analyse aus Petroläther umkristallisierte Probe zeigte den Schmp. 136–137.5° und $[\alpha]_D^{25}$: -55.1° (Methanol; *c* = 1.57, *l* = 2 dm).

$C_{18}H_{34}O_2N_2$ (310.5) Ber. N 9.03 Gef. N 9.18

Zum Zwecke der Diastereomeren-Trennung wurden 12 g des beschriebenen *l*-Menthyl-hydrazons aus 300 ccm reinem Petroläther (Sdp. 85–100°) zur Kristallisation gebracht. In Form wunderbarer Rosetten wurden folgende Fraktionen erhalten, die sämtlich zwischen 135.5 und 137.5° schmolzen ($[\alpha]_D$ -Werte in Methanol, *l* = 2 dm): a) 2.1 g, $[\alpha]_D^{25}$: -55.1° (*c* = 1.93); b) 4.2 g, $[\alpha]_D^{25}$: -55.1° (*c* = 1.57); c) 0.4 g, $[\alpha]_D^{25}$: -55.4° (*c* = 2.28); d) 1.2 g, $[\alpha]_D^{25}$: -55.3° (*c* = 2.55). Die verbleibende Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Petroläther kristallisiert, wobei ein Produkt vom Schmp. 133–136° und $[\alpha]_D^{25}$: -55.3° (*c* = 1.55) erhalten wurde.

Ein Wechsel des Lösungsmittels (Cyclohexan) führte ebenfalls keine deutliche Differenzierung der Drehwerte herbei (Alkohol, Chloroform, Benzol oder Dioxan konnten wegen der zu großen Löslichkeit des *l*-Menthyl-hydrazons nicht verwendet werden).

d-Tartramidsäure-methylester (II): 101 g *d*-Weinsäure-dimethylester vom Sdp.₁₂ 153–154° und $[\alpha]_D^{25}$: +3.06° (Methanol; *c* = 5.90, *l* = 2 dm), in 89-proz. Ausbeute aus *d*-Weinsäure von $[\alpha]_D^{25}$: +13.7° (Wasser; *c* = 4.79, *l* = 2 dm) dargestellt, wurden unter Schütteln mit 327 ccm methanol. A m m o n i a k-Lösung (NH₃-Gehalt: 30 mg/ccm) versetzt. Nach eintägigem Stehenlassen im Eisschrank wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus dem Filtrat im Verlaufe von sechs Tagen vier weitere Fraktionen, insgesamt 75 g farbloser Kristalle, gewonnen. Der Rest neigt infolge seines Gehaltes an unverändertem Ester zur öligen Abscheidung und wird am besten für den nächsten Ansatz mitbenutzt. Die ersten Fraktionen enthalten neben dem *d*-Tartramidsäure-methylester noch *d*-Tartramid (Schmp. 195°). Da das Diamid in Methanol wesentlich schwerer löslich ist und auch eine erheblich geringere Lösungsgeschwindigkeit aufweist als das Esteramid, wurde die Trennung der beiden durch zweimaliges Digerieren der Kristalle mit heißem Methanol und anschließendes schnelles Filtrieren glatt bewerkstelligt. Während auf dem Filter *d*-Tartramid verblieb (Schmp. 186–195° (Zers.)), wurden aus dem Filtrat insgesamt 45 g Kristalle isoliert, die zwischen 125 und 140° klar schmolzen. Die nach einer

¹⁰⁾ Vergl. Fußn. ¹⁾ bis ⁷⁾.

weiteren Kristallisation aus Dioxan erhaltenen 29 g vom Schmp. 133–137° erwiesen sich für die Weiterverarbeitung auf *d*-Tartramidsäure-hydrazid als genügend rein; Ausb. 31% d. Theorie.

Weiteres dreimaliges Umkristallisieren der Verbindung aus Chloroform + Methanol (1 : 1) ergab ein analysenreines Produkt in Form von glänzenden, farblosen Blättchen, die ein Schmelzpunktsintervall von 136.5–140° (geringes Sintern ab 129°) zeigten. Dieses Verhalten ließ sich auch durch weiteres mehrfaches Umkristallisieren aus Dioxan sowie Methanol nicht mehr verändern, so daß man wohl Polymorphie-Erscheinungen vermuten darf.

$C_5H_9O_5N$ (163.1) Ber. C 36.81 H 5.56 N 8.59 Gef. C 36.85 H 5.57 N 8.60

Rotationsdispersion von *d*-Tartramidsäure-methylester
(1.2102 g, mit Wasser aufgefüllt auf 20 ccm, $l = 2$ dm)

λ	$\alpha^{22.5}$	$[\alpha]^{22.5}$
4861 (F)	+11.95°	+98.8°
5000	+11.19°	+92.4°
5200	10.20°	84.3°
5460 (Hg)	9.07°	74.9°
5893 (D)	7.62°	62.9°
6563 (C)	5.97°	49.3°
7000	5.59°	46.3°
7200	6.05°	50.0°

d-Tartramidsäure-hydrazid (I): Zu einer Lösung von 15 g *d*-Tartramidsäure-methylester (Schmp. 133–137°) in 300 ccm Methanol wurden 7 ccm 90-proz. Hydrazinhydrat gegeben. Im Verlauf von 2 Stdn. begann die Abscheidung weißer, kugelförmiger Kristallaggregate. Nach 10 Stdn. wurde abgesaugt, wobei 12.5 g *d*-Tartramidsäure-hydrazid gewonnen wurden. Die harten Kristalle von bereits hohem Reinheitsgrad schmolzen bei 150–151° unter NH_3 -Entwicklung; die verbleibende farblose und poröse Masse zersetzt sich unter Braunfärbung und erneuter Gas-Entwicklung endgültig bei 197–198°. Aus der Mutterlauge schieden sich weitere 1.3 g vom Schmp. 146–148° (NH_3 -Entwicklung) ab; Ausb. insgesamt 92% d. Theorie.

Eine aus Methanol umkristallisierte Probe zeigte den Schmp. 152° (NH_3 -Entwicklung; erneute Zersetzung bei 197–198° unter Braunfärbung).

$C_4H_9O_4N_3$ (163.2) Ber. C 29.44 H 5.56 N 25.77 Gef. C 29.51 H 5.58 N 25.68

Rotationsdispersion von *d*-Tartramidsäure-hydrazid
(0.3088 g, mit Wasser aufgefüllt auf 20 ccm, $l = 2$ dm)

λ	α^{21}	$[\alpha]^{21}$
4861 (F)	+6.19°	+200.5°
5460 (Hg)	+4.60°	+149.0°
5893 (D)	3.83°	124.0°
6274	3.30°	106.9°
6563 (C)	3.05°	98.8°
6874 (B)	2.81°	91.0°
7000	2.68°	86.8°
7100	2.75°	89.0°
7200	2.80°	90.7°

Benzaldehyd-*d*-tartramazon: Zu einer Lösung von 1 g *d*-Tartramidsäure-hydrazid in 5 ccm Wasser wurden nacheinander 2 ccm Methanol und 0.8 g Benzaldehyd gegeben. Nach ungefähr 30 Sek. begannen Kristallflocken auszufallen, und es er-

folgte schnelle Verdichtung zu einem dicken Brei. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus viel Methanol wurden 1.3 g schneeweiße Kristalle vom Schmp. 202.5–203° (Zers.) erhalten. $[\alpha]_D^{25}$: +152.5° (Methanol; $c = 0.20$, $l = 2$ dm).

$C_{11}H_{13}O_4N_3$ (251.2) Ber. C 52.58 H 5.21 N 16.73 Gef. C 52.35 H 5.71 N 16.76

Äthyl-*n*-amyl-acetaldehyd-*d*-tartramazon: 2 g fein gepulvertes Tartramid-säure-hydrazid (I) und 2.2 ccm des Aldehyds⁹) (Sdp.₁₄ 70.5–71.5°) wurden in 16 ccm Glykol-monomethyläther 30 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, wobei nach 15 Min. alles in Lösung gegangen war. Nach Zugabe von 8 ccm Wasser und Stehenlassen wurden die kleinen, weißen Kristallaggregate abgesaugt. Dem Filtrat wurde nochmals Wasser zugesetzt. Nach 4 stdg. Trocknen bei 60° wurde das Rohprodukt (insgesamt 2.6 g vom Schmp. 165–168°) zweimal aus Methanol+Chloroform (3:1) umkristallisiert. Schmp. 170.5 bis 171.5°; $[\alpha]_D^{25}$: +83.6° (Methanol; $c = 0.812$, $l = 2$ dm).

$C_{13}H_{25}O_4N_3$ (287.4) Ber. C 54.33 H 8.77 N 14.63 Gef. C 54.35 H 8.75 N 14.58

Die Mutterlaugen wurden i. Vak. eingedampft. Der Rückstand zeigte nach Umkristallisieren aus Methanol+Chloroform Schmp. 168–169.5° und $[\alpha]_D^{25}$: +82.1° (Methanol; $c = 0.850$, $l = 2$ dm).

Das *d*-Tartramazon des Äthyl-*n*-amyl-acetaldehyds läßt sich auch nach der für das Benzaldehyd-Derivat angegebenen Methode oder durch Kochen der Komponenten in Methanol gewinnen.

Acetophenon-*d*-tartramazon: 1.3 g fein gepulvertes Hydrazid I und 2 ccm Acetophenon wurden in 100 ccm Methanol 4½ Stdn. gekocht, wobei von I alles in Lösung ging. Beim Abkühlen schieden sich 1.5 g glänzende Kristalle vom Schmp. 187–189° (Zers.) aus. Nach deren Absaugen wurden aus dem Filtrat weitere 0.5 g Rohprodukt isoliert. Umkristallisieren aus Alkohol oder Chloroform+Methanol (4:1) ergab glänzende, weiße Kristalle vom Schmp. 191–192° und $[\alpha]_D^{25}$: +144.4° (Methanol; $c = 0.313$, $l = 2$ dm).

$C_{12}H_{18}O_4N_3$ (265.3) Ber. C 54.33 H 5.70 N 15.84 Gef. C 54.79 H 5.86 N 16.06

Beim 2 stdg. Erhitzen von 1 g Hydrazid I und 2 ccm Acetophenon in 35 ccm Glykol-monomethyläther trat geringer NH₃-Geruch auf. Beim Stehenlassen nach Zusatz von 10 ccm Wasser schieden sich nebeneinander gelbe Blättchen vom Schmp. 118–120° (Misch-Schmp. mit Methyl-phenyl-ketazin 117.5–119°) und kleine, seidig glänzende Kristalle vom Schmp. 232–233° (Zers.) ab.

Methyl-*n*-nonyl-keton-*d*-tartramazon: In einem Handversuch wurde zu einer wäbr. Lösung von I etwas Methyl-nonyl-keton und wenig Methanol gegeben. Der nach 5 Stdn. ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 134–136.5° und $[\alpha]_D^{25}$: +69° (Methanol; $c = 0.217$, $l = 1$ dm).

$C_{13}H_{29}O_4N_3$ (315.4) Ber. N 13.33 Gef. N 14.00 (nur 3.01 mg bei Halbmikrobest.)

In weiteren Handversuchen wurden analog die *d*-Tartramazone der nachstehend aufgeführten Verbindungen erhalten:

Anisaldehyd	Schmp. des Tartramazons 208–210° (Zers.)
Butyraldehyd	„ „ „ 190–191°
Caprylaldehyd	„ „ „ 183–185° (Zers.)
Pelargonaldehyd	„ „ „ 181.5–183° (Zers.)
<i>d,l</i> -Hydratropaaldehyd .	„ „ „ 142–145° (Sintern ab 135°)
Äthyl- <i>n</i> -amyl-keton	„ „ „ 173–175.5°
<i>d</i> -3-Methyl-cyclohexanon .	„ „ „ 174–175°

2.6-Dimethyl-octanal-(8)-*d*-tartramazon: 8.7 ccm des racem. Dimethyl-octanals (Sdp.₁₂ 81–85°) wurden mit 7.5 g Hydrazid I in der für das Benzaldehyd-Derivat beschriebenen Weise umgesetzt. Am nächsten Tage wurde der Kristallbrei abgesaugt. Aus dem Filtrat fiel beim Stehen im Eisschrank eine zusätzliche Menge Hydrazon aus. Das Rohprodukt wurde nach 20 stdg. Trocknen bei 50°/15 Torr zweimal aus Alkohol umkristallisiert, wobei 7.5 g weißer Kristalle vom Schmp. 139–144° (Sintern ab 129.5°) und $[\alpha]_D^{25}$: +72.1° (95-proz. Alkohol; $c = 0.847$, $l = 1$ dm) erhalten wurden.

$C_{14}H_{27}O_4N_3$ (301.4) Ber. N 13.94 Gef. N 14.00

Gewinnung von (+)-2.6-Dimethyl-octanal-(8): Das vorstehend beschriebene Derivat wurde noch einmal aus Alkohol umkristallisiert. Die Kopf-Fraktion (2.8 g) zeigte dann den Schmp. 132–134° (Sintern ab 125°) und $[\alpha]_D^{20}$: +75.3° (95-proz. Alkohol; $c = 0.837$, $l = 1$ dm). Sie wurde unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad in einer Mischung aus 10 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen erfolgte zweimaliges Ausäthern, Waschen mit verd. Natriumcarbonat-Lösung und Trocknen über Natriumsulfat. Die Destillation i. Vak. ergab 1.2 g (+)-2.6-Dimethyl-octanal-(8) von konst. Sdp.₁₃ 84° und α_D^{20} : +6.19° (homogen; $l = 1$ dm) oder (bei d 0.827) $[\alpha]_D^{20}$: +7.48°. Ein durch katalyt. Hydrierung von Citronellal i. Ggw. von Pt-Schwarz gewonnener Aldehyd zeigte $[\alpha]_D^{20}$: +8.13⁰¹¹.

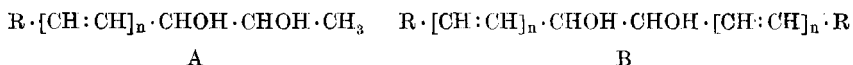
173. Ferdinand Bohlmann: Konstitution und Lichtabsorption, V. Mitteil.*): Verbindungen mit isolierten chromophoren Systemen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 24. Mai 1952)

Es werden eine Reihe von Verbindungen mit isolierten chromophoren Systemen dargestellt. Die Absorptionsmaxima zeigen, daß eine gewisse Wechselwirkung getrennter π -Elektronenwolken auch über ein oder zwei gesättigte C-Atome möglich ist.

Bei der Darstellung von Polyenglykolen vom Typ A und B wurde die zunächst überraschende Feststellung gemacht, daß sich die Lagen der Absorptionsmaxima bei gleichen Zahlen für n unterscheiden, obwohl die zweite ungesättigte Kette in den Verbindungen vom Typ B von der ersten durch zwei gesättigte C-Atome getrennt ist¹⁾.



Bisher war eines der Grundprinzipien der empirischen Deutung von UV-Spektren, daß sich die Absorptionen von isolierten chromophoren Gruppen lediglich addieren, und daß keine Wechselwirkung zwischen π -Elektronen-Systemen auftritt, wenn sie durch ein oder mehrere gesättigte C-Atome getrennt sind²⁾. L. Bateman und G. Jeffrey³⁾ hatten allerdings festgestellt, daß die C–C-Einfachbindungs-Abstände bei Dibenzyl und ähnlichen Verbindungen gegenüber den normalen Werten verändert waren. Die Autoren deuteten diese Tatsache mit einer Elektronen-Wechselwirkung zwischen den ungesättigten Gruppen, und sie sprachen bereits die Vermutung aus, daß sich diese Erscheinung auch im Spektrum ausdrücken müßte. Doch wurde in den untersuchten Fällen kein Effekt festgestellt⁴⁾. Die Maxima der betreffenden

¹⁾ K. Suzuki, Chem. News **139**, 156 [1929] (C, 1929 II, 2551).

²⁾ IV. Mitteil., F. Bohlmann, B. **84**, 860 [1951].

³⁾ F. Bohlmann, B. **85**, 386 [1952].

⁴⁾ L. N. Ferguson, Chem. Rev. **43**, 385 [1948].

⁵⁾ Nature **152**, 446 [1943].

⁶⁾ L. Bateman u. H. P. Koch, Journ. chem. Soc. London **1945**, 216.