

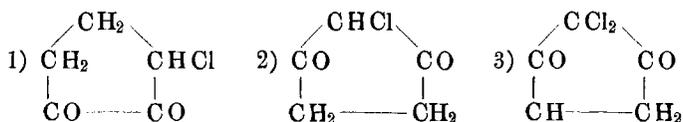
meyer's, bez. Gattermann's neueste interessante Reaction¹⁾ in Anspruch zu nehmen nöthig hätte; nicht dagegen durch Hydroxyl beim Erwärmen mit Wasser bezw. verdünnter Schwefelsäure. Dafür können die Oxythiazole indirect aus den Amidothiazolen, d. i. aus den Halogenthiazolen durch Alkali erhalten werden, ebenso wie man die Thiazole indirect aus den Amidothiazolen auch durch Reduction der erwähnten Halogenthiazole darstellen kann.

Zürich, im Mai 1890.

228. Walter H. Ince: Einwirkung von Aminen auf Diketopentamethylene.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Aus dem Spaltungsproducte des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung, der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure, lassen sich nach Prof. Hantzsch bekanntlich auf verschiedene Weise drei chlorhaltige Diketone des Pentamethylens erhalten²⁾, deren erstes vom 1, 2-Orthodiketon abzuleiten ist, während die beiden anderen Derivate des 1, 3-Diketons sind, welches auch, obgleich nicht so correct, als Paradiketon bezeichnet werden könnte:



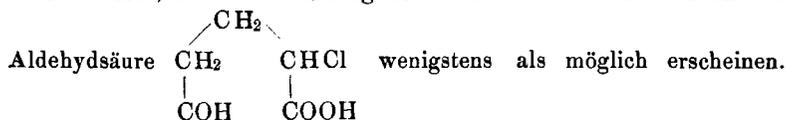
Von denselben ist das Orthodiketon (1) durch eine überraschende Reactionsfähigkeit ausgezeichnet; es liefert beim Erwärmen mit Ammoniak β -Chlorpyridin und mit Schwefelwasserstoff α -Thiophenaldhyd³⁾-Processe, die man nur durch die Annahme einer vorherigen Sprengung des Fünfringes zwischen den beiden direct verbundenen Carbonylen erklären kann. Diese Reactionen mussten dazu anregen, auch die Einwirkung primärer und secundärer Amine auf dieses Diketon zu untersuchen, einmal, um dieselbe mit der des Ammoniak zu vergleichen, und sodann, um aus der Natur der gebildeten Producte eventuell einen Schluss auf die des Diketons selbst ziehen zu können. Denn dass das letztere als solches zu reagiren vermag, ist

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1218.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1238.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2827.

zwar durch die Existenz eines Dihydrazons nachgewiesen; allein gerade die oben erwähnten, später aufgefundenen Spaltungen durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff liessen eine analoge Spaltung auch durch Wasser, d. i. eine Wirkung des Diketons im Sinne einer offenen

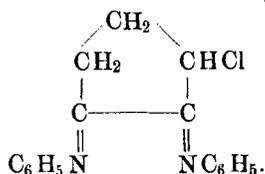


Aus ähnlichen Gründen sollten auch die beiden 1, 3-Diketone in dieser Richtung untersucht werden.

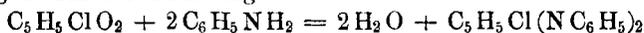
Das chlorirte 1, 2-Diketopentamethylen vereinigt sich sehr leicht mit primären, namentlich aromatischen Aminen, aber auch mit dem secundären Monomethylanilin. Diese meist gelb gefärbten Condensationsproducte verhalten sich als Basen und bilden meist roth gefärbte Salze von eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnissen. Das chlorirte 1, 3-Diketon reagirt weniger leicht, jedoch im wesentlichen analog. Diese Substanzen sind in der Regel aus 1 Molekül des Diketons und 2 Molekülen des Amins unter Austritt von 2 Molekülen Wasser gebildet und können wieder in ihre Componenten gespalten werden, enthalten also einfach an Stelle der zwei Carbonyl-Sauerstoffatome zwei Reste = NR'. Damit wird zugleich bewiesen, dass sich die fraglichen Diketone ganz ihrer Formel entsprechend verhalten und nicht als offene Carbonsäuren, deren Formel 1 Molekül Wasser mehr enthalten müsste, reagiren; ferner, dass der Fünfring des 1, 2-Diketopentamethylens durch Amine nicht wie durch Ammoniak, in den stickstoffhaltigen Pyridinring übergeführt, sondern überhaupt nicht gespalten wird.

I. Condensationsproducte des chlorirten 1, 2-Diketopentamethylens.

1. Anilinbase,



Versetzt man eine Lösung von Anilin in überschüssiger verdünnter Essigsäure mit der des Natronsalzes des Diketons, zweckmässig in den der Gleichung



entsprechenden Quantitäten, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blutroth, indem sich das lösliche Acetat der obigen Base bildet. Mit allen Mineralsäuren, am leichtesten mit Salz- und Salpetersäure, erhält man ebenso gefärbte Fällungen der entsprechenden, in Wasser so gut

wie unlöslichen Salze. Das Chlorhydrat, $C_5H_5Cl(NC_6H_5)_2, HCl$, direct ausgefällt blutrothe, mikroskopisch kleine Nadelchen bildend, lässt sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren und alsdann in dunkelrothen Blättern erhalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 142° , ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure, dagegen fast unlöslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren, Benzol und Chloroform. Selbst beim Kochen mit concentrirter Salzsäure bleibt es unverändert; durch Alkalien wird, obschon wohl in Folge der Unlöslichkeit des Salzes nur schwierig, die Base frei gemacht. Die vollständige Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab den Gehalt von 1 Molekül Wasser:

	Berechnet für		Gefunden					
	$C_{17}H_{15}N_2Cl, HCl + H_2O$						pCt.	
C	60.4	60.4	60.1	60.3	60.1	—	—	»
H	5.4	5.7	5.8	6.0	6.1	—	—	»
N	8.3	—	—	—	—	8.7	—	»
Cl	21.1	—	—	—	—	—	21.4	»

Die freie Base, $C_{17}H_{15}N_2Cl$ erhält man am besten, wenn man das Chlorhydrat mit Alkohol anfeuchtet, mit Natronlauge übergiesst, Aether hinzusetzt, und bis zum Verschwinden der rothen Farbe durchschüttelt. Der ätherische Extract hinterlässt nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat beim Verdunsten über Schwefelsäure ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver. Die Base ist leicht in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers löslich, bräunt sich gegen 120° und schmilzt unter Zersetzung bei 129° . An der Luft färbt sie sich allmählich roth; mit Salzsäure regenerirt sie das ursprüngliche schwerlösliche Salz, mit Schwefelsäure giebt sie das leichter rothviolette Sulfat. Die zur Analyse verwandte Substanz war aus warmem Alkohol umkrystallisirt.

	Ber. für $C_{17}H_{15}N_2Cl$	Gefunden				
C	72.2	71.6	71.7	—	—	pCt.
H	5.3	5.9	6.3	—	—	»
N	10.0	—	—	10.1	—	»
Cl	12.5	—	—	—	12.1	»

2. Paratoluidin-Base, $C_5H_5Cl(NC_6H_4CH_3)_2$.

Paratoluidin reagirt ganz analog wie Anilin; nur ist hier auch das Acetat der gebildeten Base schwer löslich. Man erhält aus der mit überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung des Toluidins und des als Natronsalz angewandten Diketons nach einigen Minuten eine grosse Menge haarförmig gekrümmter Krystalle von hellrother Farbe. Dieselben sind leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, ziemlich schwer aber in Essigsäure löslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen sie unter Zersetzung gegen 160° und sind zufolge der Analyse ein Diacetat, $C_5H_5Cl(NC_7H_7)_2, (C_2H_4O_2)_2$.

Ber. für $C_{23}H_{27}ClN_2O_4$		Gefunden	
C	65.4	65.3	— pCt.
H	6.4	6.9	— »
N	6.6	—	6.7 »

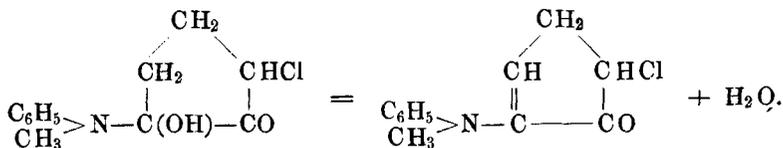
Versetzt man die ursprüngliche essigsäure Lösung mit Salzsäure, so fällt zunächst ein Oel aus. Dasselbe erstarrt langsam, löst sich leicht in Alkohol, und giebt beim freiwilligen Verdampfen dieser Lösung rothviolette Krystalle, welche sich gegen 130° zersetzen und bei der Sublimation salzsaures Paratoluidin liefern. Der Analyse zufolge liegt das Chlorhydrat der Toluidinbase vor, welches im Gegensatze zum Acetat indessen nur 1 Molekül Säure enthält, also der Formel: $C_5H_5Cl(NC_7H_7)_2, HCl$ und damit dem salzsauren Salz der Anilinbase entspricht.

Ber. für $C_{19}H_{20}N_2Cl_2$		Gefunden	
C	63.7	63.3	pCt.
H	5.8	6.0	»

Die freie Toluidinbase, wie die des Anilins gewonnen, krystallisirt aus Aether in langen, nur schwach gelblichen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 135° .

3. Methylanilin-Base, $C_{12}H_{12}ClON$.

Dieses Einwirkungsproduct einer secundären Base auf das chlorirte 1, 2-Diketopentamethylen weicht von den bisher besprochenen Derivaten primärer Basen zunächst dadurch ab, dass bei seiner Bildung nur 1 Molekül Monomethylanilin unter Austritt von 1 Molekül Wasser reagirt. Seine Constitution lässt sich nicht anders deuten, als dass zunächst ein Additionsproduct, und aus diesem durch Absonderung von Wasser aus dem Kerne die Base gebildet wird:



Beim Versetzen einer concentrirten neutralen Lösung von salzsaurem Methylanilin mit der Natriumverbindung des Diketons scheidet sich ein fast augenblicklich erstarrendes Oel ab. Die Masse wird abgepresst, aus Alkohol umkrystallisirt und bildet alsdann gelbe Krystalle, welche unzersetzt bei $126-127^{\circ}$ schmelzen.

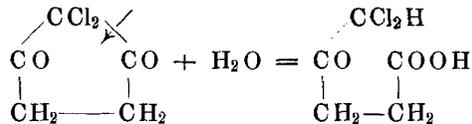
Ber. für $C_{12}H_{12}ClON$		Gefunden			
C	65.0	65.0	65.1	—	— pCt.
H	5.4	5.8	6.0	—	— »
Cl	16.1	—	—	15.7	— »
N	6.3	—	—	—	6.8 »

Die Base liefert leicht lösliche Salze, auch mit Salzsäure; nur das Platindoppelsalz fällt direct aus. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie viel leichter als die Basen aus Anilin und Toluidin in ihre Componenten gespalten.

Auch die primären Amine der Fettreihe reagiren mit dem Orthodiketon, geben indessen bedeutend unbeständigere Producte. Noch am leichtesten entsteht die Methylaminbase; sie fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Methylaminchlorhydrat und Natrium-Diketon in wenig Augenblicken nieder; zuerst ölig, erstarrt aber rasch zu gelbrothen Krystallen. Sie lässt sich zwar aus Alkohol, und auch aus heissem Wasser umkrystallisiren und vom constanten Schmelzpunkt 153° erhalten, lieferte aber bei der Analyse keine auf eine einfache Formel deutenden Zahlen. In Salzsäure löst sie sich in der Kälte unverändert auf, wird aber beim Erwärmen mit Säure oder Alkali leicht in ihre Componenten gespalten. Mit Aethylamin und Dimethylamin konnten wohl definitive Producte nicht erhalten werden. Vollkommen indifferent verhielt sich, wie zu erwarten, das tertiäre Dimethylanilin gegenüber dem Orthodiketon.

II. Condensationsproducte des chlorirten 1, 3-Diketopentamethylens.

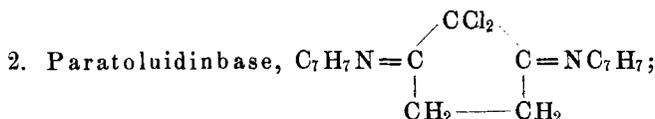
Nach der eingangs gegebenen Zusammenstellung existirt ein Mono- und ein Dichlorderivat des 1, 3-Diketons. Da letzteres leichter zu gewinnen ist, und die eventuelle Spaltung zu einer offenen Säure:



gerade bei diesem noch leichter hätte eintreten sollen, so wurden die betreffenden Versuche nur mit dem Dichlorderivat angestellt. Aus denselben ergab sich, dass, wie beim 1, 2-Diketon, durch die Reaction der Amine der C_5 -Ring nicht geöffnet wird. Die basischen Condensationsproducte des 1, 3-Diketons bilden sich etwas schwieriger, besitzen weniger ausgeprägte Eigenschaften, enthalten aber auch an Stelle der beiden Keton-Sauerstoffatome zwei Reste des primären Amins, lassen sich also keinesfalls auf die Formel der offenen Monoketonsäure zurückführen.

1. Die Anilinbase scheidet sich beim Stehen der mit einander vermischten Lösungen von Paratoluidin in überschüssiger, verdünnter Essigsäure und von Diketon in lauem Wasser in Form ihres Acetates ab; der Niederschlag ist mikrokrystallinisch und schmilzt gegen 190° unter Zersetzung, löst sich in verdünnten Säuren und in Aceton, nicht aber in Aether, und wird durch Natronlauge langsam, durch concen-

trirte Salzsäure sofort in Anilin und 1,3-Diketon gespalten. Da sich das Acetat nur sehr allmählich und in kleiner Menge abscheidet, wurde die freie Anilinbase nicht näher untersucht.



entsteht, ebenfalls als Acetat, auf dieselbe Weise, krystallisirt aber nach mehrstündigem Stehen der Lösungen nahezu vollständig aus, schmilzt unter Zersetzung gegen 150° , und giebt bei noch stärkerem Erhitzen ein Sublimat von salzsaurem Paratoluidin. Der Analyse zufolge ist es ein Monacetat, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$:

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C 62.2	61.6 pCt.
H 5.3	5.6 »

Die freie Base ist ein in Aether fast unlösliches gelbes Pulver, welches mit Essigsäure das ursprüngliche Acetat zurückbildet.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

229. A. Hantzsch: Zur Spaltung des Pentamethylenringes.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Durch die vorangehende Untersuchung des Hrn. Dr. Ince ist das Verhalten der Diketopentamethylene gemäss dieser Auffassung von Neuem bestätigt worden; sie verhalten sich eben nicht nur gegen Phenylhydrazin, sondern auch gegen Aminbasen als Diketone. Allein damit ist durchaus nicht gesagt, dass die Spaltung ihres Pentamethylenringes, welche ja wenigstens beim 1,2-Diketon, bezw. bei dessen Umwandlung zu β -Chlorpyridin und α -Thiophenaldehyd, durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff bereits bei gelindem Erwärmen erfolgt, nicht auch durch Wasser oder Alkali bewirkt werden könne. Es ist vielmehr von vornherein viel wahrscheinlicher, dass diese und gewisse andere ketonartige Pentamethylen-derivate (Spaltungsproducte der Chloranilsäure) in wässriger oder alkalischer Lösung nicht unverändert bestehen, sondern unter Sprengung des Fünfringes durch Wasser oder Alkali in die entsprechenden Körper mit offener Kette über-