

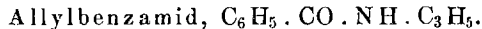
531. Percy Kay: Ueber die Einwirkung von Säuren und Säureanhydriden auf Senföle.

(Eingegangen am 26. November.)

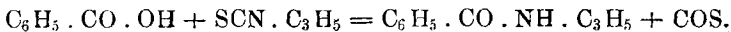
Die bereits mehrfach ventilirte Frage der Einwirkung von Carbonsäuren auf Senföle wurde unlängst auch von F. Krafft und H. Karstens¹⁾ einer gelegentlichen Prüfung unterworfen. Dieselben fanden hierbei entgegen früheren Angaben, jedoch in Uebereinstimmung mit anderen neueren Autoren, dass aus Phenylsenföl (und Essigsäure, Benzoësäure etc.) nicht diacidylirte Aniline (wie etwa Diacetanilid oder Dibenzoylanilid), sondern stets einfach acidylirte Aniline (also Acetanilid, Benzanilid) entstehen.

Weitere Versuche von H. Karstens²⁾ haben bestätigt, dass die Wechselwirkung von Phenylsenföl und Carbonsäuren, die bei verhältnissmässig niederer Temperatur erfolgt, häufig mit Vortheil zur Darstellung von Aniliden verwerthbar ist. Erwärmt man beispielsweise gleiche Moleküle des Senföls und der Salicylsäure etwa 5 Stunden auf 160—170°, dann erhält man das aus schwachem Weingeist leicht krystallisirende, bei 134° schmelzende Salicylanilid, $C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Auf dieselbe Weise entsteht auch Zimmtanilid, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 150° und Siedepunkt 271—272 (unter 15 mm); ebenso das seither auch von anderer Seite beschriebene Gallusanilid $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Ausserdem kann die Einwirkung von Carbonsäuren auf Senföle als eine höchst bequeme Methode zur Darstellung von Kohlenoxysulfid gelten.

Ich habe diese Beobachtungen auf Veranlassung des Hrn. Prof. F. Krafft etwas weiter ausgedehnt, und dabei ist es gelungen, Körper wie Diacetanilid, Dipropionanilid — also die bisher für unzugänglich geltenden diacidylirten Anilide mit einwerthigen Säureradicalen — auf mehrfache, leicht auch in grösserem Maassstabe durchführbare Weise zu gewinnen.



Erhitzt man eine moleculare Mischung von 130 g Allylsenföl und 160 g Benzoësäure etwa einen Tag am Rückflusskühler im Oelbade auf 120—125°, solange noch Kohlenoxysulfid in regelmässigem Strome entweicht, dann erfolgt die Umsetzung:



Bei der Rectification des öligen Productes unter stark vermindertem Drucke destillirt das Meiste innerhalb weniger Grade über und siedet alsbald unter 14 mm bei 173—174°. Das so gereinigte

¹⁾ Diese Berichte 25, 458.

²⁾ Dissertation 1892.

Allylbenzamid $C_{10}H_{11}NO$ ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch und bitterem Geschmack; unter gewöhnlichem Druck kocht es unter Zersetzung. Erhitzen mit concentrirter Kalilauge spaltet in Benzoësäure und Allylamin.

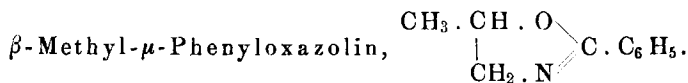
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}$

Procente: C 74.54, H 6.83, N 8.69, O 9.94.

Gef. » » 74.22, » 7.07, » 8.82, » 9.89.

Mit Brom vereinigt sich das Allylbenzamid zu einem aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirenden Bromid $C_{10}H_{11}Br_2NO$, vom Schmelzpunkt 135° (gef. Br. 49.63, ber. 49.80 pCt.).

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Allylbenzamid nicht wasserentziehend, sondern umlagernd ein, und man erhält derart das auf diesem Wege äusserst leicht zugängliche



Die vorsichtig hergestellte Mischung von 30 Th. Allylbenzamid mit 80 Th. schwach anhydridhaltiger Schwefelsäure wurde 6—8 Stunden in Oelbad auf 90° erhitzt. Aus dem in Eiswasser gegossenen und alkalisch gemachten Product liess sich die Base mit Aether aufnehmen und leicht durch Vacuumdestillation reinigen. So resultirte ein chinolinartig riechendes Oel, das unter 14 mm bei 124° siedete; unter gewöhnlichem Druck bei $243\text{--}244^{\circ}$. Ausbeute mindestens 15—16 Th.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO$

Procente: C 74.54, H 6.84, N 8.69.

Gef. » » 74.22, » 6.98, » 8.96.

Das in orangefarbenen Kryställchen darstellbare Platindoppelsalz enthielt 26.66 pCt. Platin, genau wie dies der Formel $(C_{10}H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ entspricht; die gelbe krystallinische Pikrinsäureverbindung schmolz bei 167° ; das gleichfalls analysirte Chlorhydrat bei 114° .

Alle diese Beobachtungen lassen keinen Zweifel daran, dass bei der Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Allylbenzamid das von Gabriel und Heymann ¹⁾ beschriebene β -Methyl- μ -Phenyloxazolin entsteht; man wird wohl kaum fehlgehen, wenn man für seine Bildung vorübergehende Anlagerung der Säure an das Amid und nachfolgende Abspaltung der ersteren unter Ringschliessung annimmt. Die Methode gestattet die Darstellung des Oxazolins in beliebigen Mengen.

Dasselbe bildet sich auch, wenn man die benzolische Lösung von Allylbenzamid mit Chlorwasserstoff sättigt und im Einschmelzrohr 8 bis 10 Std. auf etwa 130° erhitzt. Die Analyse des hierbei entstandenen, unter 14 mm bei $122\text{--}124^{\circ}$ siedenden basischen Oels gab die für die Formel $C_{10}H_{11}NO$ verlangten Procentzahlen mit 74.43 pCt. C, 7.18 pCt. H und 8.95 pCt. N.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2493.

Ausserdem aber erhält man in diesem letzteren Falle auch das bereits von den vorgenannten Autoren beobachtete β -Chlorpropylbenzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ vom Schmelzpunkt 72 bis 73°; von dem Oxazolin konnte dasselbe leicht durch seinen höheren Siedepunkt getrennt werden, indem es unter 14 mm bei 172—175° überdestillirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NOCl$

Procente: C 60.79, H 6.08, N 7.09, Cl 17.93.

Gef. » » 60.75, » 6.28, » 7.12, » 18.08.

Allylcinnamid, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$.

Die Darstellung des Allylcinnamids erfordert etwa 12stündiges Erhitzen von 50 Th. Senföl mit 75 Th. Zimmtsäure am Rückflusskühler im Oelbad auf 120—125°, wobei die Umsetzung unter regelmässiger Entwicklung von Kohlenoxysulfid sich vollzieht. Das unter 14—15 mm bei 180—230° übergehende Product giebt die noch nicht angegriffene Zimmtsäure an verdünnte kalte Sodalösung ab und liefert sodann nach 3—4maliger Destillation das unter 14 mm bei 223—224° siedende und nach einer Krystallisation aus Benzolligroin bei 90—90.5° schmelzende Allylcinnamid. Ausbeute 22 Th.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO$

Procente: C 77.00, H 6.95, N 7.49.

Gef. » » 77.23, » 7.21, » 7.52.

Durch Kalilauge wird das Allylcinnamid wieder zu Zimmtsäure und Allylamin verseift; mit Brom liefert es ein Tetrabromid; ebenso wird Chlorwasserstoff addirt.

Allylphtalimid, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$.

Dasselbe ist sehr leicht aus Phtalsäure oder Phtal-äureanhydrid und Senföl zu gewinnen; es schmilzt in Uebereinstimmung mit den bereits vorliegenden Angaben von Wallach und Kamenski¹⁾ über denselben Körper bei 70—71°. Sein Siedepunkt liegt bei 178—180° unter 16 mm und bei 295° unter gewöhnlichem Druck.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO$

Procente: C 70.58, H 4.81, N 7.48.

Gef. » » 70.74, » 5.21, » 7.97.

Kochen mit Alkalien spaltete das Allylphtalimid wieder in Phtalsäure und Allylamin. Mit Brom vereinigte es sich zu dem Additionsproduct $C_{11}H_9Br_2NO_2$ vom angegebenen Schmp. 113—114°.

Allylsuccinimid, $C_4H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$.

Aus Bernsteinsäureanhydrid und Senföl erhält man das Allylsuccinimid als einen tiefschmelzenden Körper vom Sdp. 130—131° unter 14 mm.

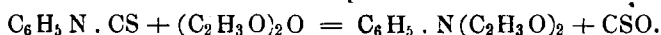
¹⁾ Diese Berichte 14, 171.

Analyse: Ber. für $C_7H_9NO_2$

Procente: C 60.41, H 6.51, N 10.07.

Gef. » » 59.91, » 6.45, » 9.82.

Die vorstehenden Angaben bilden einen Beleg für die allgemeine Anwendbarkeit der Senföleaction zur Darstellung substituierter Amide und Imide. Ein besonderes Interesse gewinnt dieselbe Reaction nun dadurch, dass man mit ihrer Hülfe sehr leicht auch zu den bisher kaum oder gar nicht zugänglichen diacylylirten Aminen und Anilinen gelangen kann. Man hat dazu nur nöthig, statt der Carbonensäuren deren Anhydride auf die Senföle einwirken zu lassen und kommt dann fast mühelos zu den früher von verschiedenen Seiten vergeblich angestrebten Resultaten. Als Entstehungsgleichung des Diacetanilids hat man dann beispielsweise



Diacetylallylamin, $CH_2:CH.CH_2N(CO.CH_3)_2$.

Gleiche Theile Senföl und Essigsäureanhydrid wurden 6—8 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad (Badtemperatur $180-200^\circ$) erhitzt. Entwicklung von CSO findet hierbei langsam aber stetig statt. Bei der Destillation geht die Hauptmenge des Productes unter 14 mm bei $88-90^\circ$ über und sammelt sich als farblose Flüssigkeit in der Vorlage an. Der Analyse zufolge lag Diacetylallylamin, $CH_2:CH.CH_2.N(C_2H_3O)_2$, vor.

Analyse: Ber. für $C_3H_5.N(C_2H_3O)_2$

Procente: C 59.57, H 7.80, N 9.93.

Gef. » » 59.42, » 8.32, » 10.02.

Diacetanilid, $C_6H_5.N(CO.CH_3)_2$.

Zum diacetylirten Anilin gelangt man, wenn man gleiche Moleküle Phenylsenföl (54 g) und Essigsäureanhydrid (41 g) 10—12 Stunden im Oelbad auf $170-180^\circ$ erhitzt. Der bei der Reinigung unter 14 mm zwischen $140-160^\circ$ übergehende Haupttheil des flüssig bleibenden Reactionsproductes siedete nach wiederholter Rectification unter 13 mm bei $145-146^\circ$. So resultirten 38 g, die nach kurzer Zeit gross-krystallinisch erstarrten. Aus Lignoïn umkrystallisirt schmolzen die Krystalle bei $37-37.5^\circ$. In kaltem Wasser lösten sie sich nur wenig, leicht dagegen in Benzol, Toluol, Lignoïn. Die Elementaranalyse zeigte, dass Diacetanilid vorlag.

Analyse: Ber. für $C_6H_5.N(CO.CH_3)_2$

Procente: C 67.79, H 6.22, N 7.91.

Gef. » » 68.31, » 6.44, » 8.26.

Dipropionanilid, $C_6H_5.N(CO.C_2H_5)_2$.

Aus Phenylsenföl (25 g) und Propionsäureanhydrid (24 g) wird ohne jede Mühe das Dipropionanilid gewonnen. Nach wiederholter

Rectification siedet dasselbe unter 17 mm bei 165—166° und erstarrt in der Vorlage zu farblosen Krystallen, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 44° lag. Ausbeute 25 g.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_2$

Procente: C 70.24, H 7.32, N 6.83.

Gef. » » 70.12, 70.38, » 7.43, 7.38, » 7.28, 7.05, 6.89.

Diacetparatoluid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$.

Das als Ausgangsmaterial dienende Paratolylsenföl wurde durch Aufkochen von 100 g Paratolylsulfocarbanilid (Schmp. 176°) mit 50 g Essigsäureanhydrid während 3—4 Minuten am Rückflusskühler gewonnen; längeres Erhitzen ist zu vermeiden, damit das Senföl durch die neben Acettoluid freiwerdende Essigsäure nicht weiter angegriffen wird. Nach Zusatz von Wasser destillirt man das Senföl im Dampfstrom über. So wurde es in Krystallen vom Schmp. 25° und Sdp. 245—246° erhalten.

Diacetparatoluid entsteht bei 8stündigem Erhitzen von 15 Theilen Paratolylsenföl und 11 Theilen Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler im Oelbad bei 170—180°. Es wurden so 8 Theile des tiefschmelzenden, unter 15 mm bei 160—161° siedenden Diacetparatoluids erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$

Procente: C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » » 69.26, » 6.89, » 7.41.

Dibenzanilid, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$.

Phenylsenföl (14 g) und Benzoësäureanhydrid (27 g) setzen sich unter Entwicklung von Kohlenoxysulfid um, wenn man sie im Oelbade bei 230° während 5—6 Stunden erhitzt. Das durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Krystallpulver schmolz bei 160—161°, in Uebereinstimmung mit einer Angabe Steiner's (Ann. Chem. Pharm. 178, 235).

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$

Procente: C 79.73, H 4.98, N 4.65.

Gef. » » 79.88, » 5.14, » 5.11, 4.96, 4.83.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, lassen sich die diacydylirten Anilide auch noch auf andere Weise gewinnen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.