

leicht entfernen und durch Krystallisation aus Ligroin das Präparat schliesslich in schönen bei 46° schmelzenden Krystallen erhalten.

Ber. für $C_{10}H_{12}BrOH$.

Procente: C 52.40, H 5.67, N 34.95.

Gef. » » 51.66, » 5.76, » 35.55.

Die Acetylverbindung und der Methyläther des krystallisirten Bromcarvacrols konnten nicht zum Erstarren gebracht werden. Letzterer wurde durch Erwärmen des Phenols mit der äquivalenten Menge Natriumethylat und Jodmethyl als eine bei 15 mm zwischen $147-150^{\circ}$ siedende Flüssigkeit erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}BrOCH_3$.

Procente: C 54.30, H 6.17, N 32.92.

Gef. » » 53.62, » 6.24, » 33.65.

347. G. C. Clayton: Ueber eine Synthese von Dihydroglyoxalinen.

(Eingeg. am 9. Juli.)

Gelänglichlich der Versuche, die auf Veranlassung von Hrn. Prof. F. Krafft durch Percy Kay zur Ausarbeitung von zwei allgemeiner anwendbaren Verfahren zur Darstellung diacidylirter Amine ¹⁾ durchgeführt worden sind, konnten auch einige einfach acidylirte Substanzen, wie Allylbenzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, näher studirt werden. Von letzterem gelangt man durch Umlagerung vermittelt Schwefelsäure zu einem Oxazolin. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Ringschliessung erfolgt, legte den Gedanken nahe,

¹⁾ Diese Berichte 26, 2848 und 2853. Die Resultate Kay's, welcher das Diacetanilid, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_3O)_2$, Schmp. $37-37.5^{\circ}$, bereits Februar 1893 in Händen gehabt und bald darauf auch in seiner Dissertation beschrieben hatte, sind hernach von mehreren Seiten in allen Details bestätigt worden. Für zwei andere der von ihm gewonnenen Körper, das Diacetorthotoluid und Diacetparatoluid, die damals zu Beginn der warmen Jahreszeit dargestellt wurden und, obwohl analysenrein, hartnäckig Ueberschmelzung zeigten, begnügte sich Kay zunächst mit der einfachen Siedepunktsangabe. Deshalb hat Hr. F. Zeiser inzwischen die letztgenannten Präparate nochmals untersucht und gefunden, dass das Diacetorthotoluid, $C_7H_7 \cdot N(C_2H_3O)_2$, gut krystallisirt und bei 18° schmilzt, während das isomere Diacetparatoluid sich erst bei 48° verflüssigt. Damit reihen sich diese beiden Substanzen zwischen das Diacetanilid von Kay und das Diacetmetaxylylid, $C_8H_9 \cdot N(C_2H_3O)_2$, Schmp. 60° , von O. Wallach (Ann. d. Chem. 258, 331), das einer der älteren Repräsentanten dieser so lange übersehenen Körperklasse ist.

mit acidylirten Allylaminen weitere Versuche in ähnlicher Richtung auszuführen.

Beim Erhitzen des Allylbenzamids oder Allylacetamids mit den Chlorhydraten aromatischer Amine erhält man in der That Dihydroglyoxaline. Dargestellt und untersucht wurden so α - μ -Dimethyl-*n*-phenyldihydroglyoxalin, $C_{11}H_{14}N_2$, α - μ -Dimethyl-*n*-paratolyldihydroglyoxalin, $C_{12}H_{16}N_2$, und α -Methyl- μ -*n*-diphenyldihydroglyoxalin, $C_{16}H_{18}N_2$. Dieselben Basen entstehen auch, wenn man Allylaminchlorhydrat mit Acetanilid, Paraacetoluid oder Benzanilid erhitzt. Da die zuletzt genannten Ausgangsmaterialien bei der Synthese in ihrer ersten Ausführung als Spaltungsstücke nebenher auftreten, hängt auch im zweiten Falle die Ausbeute von den Bedingungen der Reaction, z. B. der mehr oder weniger raschen und vollständigen Entfernung des gebildeten Wassers ab und ist hierdurch eine begrenzte.

Allylacetamid, $CH_2 : CH . CH_2 . NH . CO . CH_3$.

Man erhitzt je 150 g Senföl und 90 g Essigsäure am Rückflusskühler im Oelbad etwa anderthalb Tage auf 120° , wobei man den Druck im Apparat durch vorgelegtes Quecksilber erhöht. Nachdem die Kohlenoxysulfidentwicklung beendet ist, resultirt ein braunes Oel, das nach wiederholter Rectification unter 13 mm bei 109 — 112° siedet. Unter gewöhnlichem Druck kocht das schwach riechende farblose Allylacetamid unzersetzt bei 215° . Das specifische Gewicht ist $D_0 = 0.9724$; $D_{15} = 0.9608$.

Analyse: Ber. für C_5H_9NO

Procente: C 60.60, H 9.09, N 14.14.

Gef. » » 60.28, » 9.74, » 13.82.

In benzolischer Lösung vereinigt sich das Allylacetamid mit Chlorwasserstoff zu hygroskopischen Krystallen von Allylacetamidchlorhydrat, $C_3H_5NHCOCH_3 . HCl$; gef. und ber. 26.2 pCt. Chlor.

Das Allylformamid, $CH_2 : CH . CH_2 . NH . COH$, entsteht, wenn man je 150 g Senföl und 66 g Ameisensäure ganz in der oben angegebenen Weise einen bis zwei Tage im offenen Gefässe unter Rückfluss erwärmt. Das wiederholt unter vermindertem Druck rectificirte Oel siedet unter 15 mm bei 109° . Sein specifisches Gewicht war $D_0 = 1.0078$.

Analyse: Ber. für C_4H_7NO

Procente: C 56.48, H 8.23, N 16.47.

Gef. » » 56.00, » 8.37, » 16.50.

Zu Condensationen zeigte sich jedoch dies Formamid weit weniger geeignet als Allylacetamid und Allylbenzamid.

α - μ -Dimethyl-*n*-phenyldihydroglyoxalin, $C_{11}H_{14}N_2$.

Man erhitzt 30 Th. Allylacetamid mit 39 Th. Anilinchlorhydrat während 10 Stunden in einem Destillationskolben im Oelbad auf 180° ,

wobei unter langsamem Abdestilliren von Wasser eine partielle Condensation erfolgt:



Nach Beendigung der Reaction behandelt man das Product mit sehr verdünnter wässriger Salzsäure, welche das Hydroglyoxalin auflöst, während nebenher stets entstehendes Acetanilid fast vollständig ausfällt. Den Rest des letzteren entfernt man mit Aether, macht hierauf alkalisch, wobei der Geruch nach Allylamin auftritt, und schüttelt sodann das freie Hydroglyoxalin mit Aether aus. Man erhält so ca. 26 Th. α - μ -Dimethyl-*n*-phenyldihydroglyoxalin, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$, als chinolinähnlich, jedoch zugleich angenehm ätherisch riechendes, farbloses Oel, das unter 12 mm bei 133–134° siedet. Das spezifische Gewicht der flüssigen Base ist $D_0 = 1.0564$; $D_{15} = 1.0433$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$

Procente: C 75.86, H 8.05, N 16.09.

Gef. » » 76.10, » 8.62, » 16.11.

Das Chlorhydrat krystallisirt beim Eindunsten seiner wässrigen Lösung unter vermindertem Druck, ist aber sehr hygroskopisch. Das schöne Platindoppelsalz gab 25.9 pCt. Platin, während sich für $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ 25.7 pCt. Platin berechnen.

α - μ -Dimethyl-*n*-Paratolyldihydroglyoxalin, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

Allylacetamid (6 Th.) und Paratoluidinchlorhydrat wurden 6 Stunden auf 180° erhitzt. Das zähe Oel wurde ganz wie im obigen Falle behandelt; es enthielt *p*-Acettoluid (Schmp. 147°, Sdp. 306°) und ausserdem eine ölförmige Base, die nach wiederholter Rectification unter 12 mm bei 145° siedete. Die Analyse zeigte, dass ein α - μ -Dimethyl-*n*-Paratolyldihydroglyoxalin, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$, vorlag.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$

Procente: C 76.5, H 8.6, N 14.9.

Gef. » » 76.89, » 9.0, » 14.5.

α -Methyl- μ -*n*-diphenyldihydroglyoxalin, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

Allylbenzamid (10 Th.) und Anilinchlorhydrat (8 Th.) werden in einem Destillirkolben während 10 Stunden auf 210° (Oelbadtemperatur) erhitzt, die Reaktionsmasse in Alkohol gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure das nebenher entstandene Benzanilid ausgefällt. Mit Natronlauge setzt man aus dem salzsauren Filtrat das Dihydroglyoxalin in Freiheit, nimmt es in Aether auf und fractionirt unter 12 mm das bei 190–200° siedende Oel heraus. Dasselbe wird in einen kühlen Raum gestellt und womöglich ein Krystallfragment von einer früheren Darstellung hineingelegt, worauf es nach einigen Tagen fast vollständig krystallinisch erstarrt ist und unter langsam gesteigertem Druck zwischen Fliesspapier ausgepresst werden

kann. Das so gereinigte Methyl-diphenyl-dihydroglyoxalin schmilzt bei 65° und siedet unter 12 mm bei 192°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$

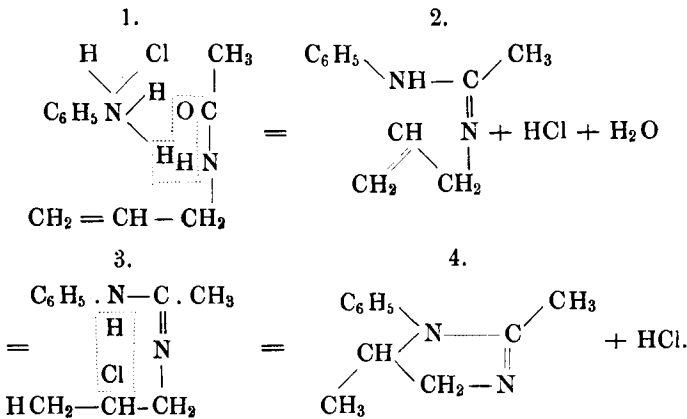
Procante: C 81.85, H 6.78, N 11.86.

Gef. » » 80.90, » 7.02, » 11.86.

Auch dieses Dihydroglyoxalin löst sich in Salzsäure sehr leicht auf und giebt in dieser Lösung mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag. Die zur Controle der Zusammensetzung ausgeführte Platinbestimmung gab 22.23 pCt. Platin, während sich 22.35 pCt. für $PtCl_4 \cdot 2 C_{16}H_{16}N_2 \cdot HCl$ berechnen.

Mechanismus der Dihydroglyoxalinbildung.

Man kann die Reaction zwischen Allylacetamid und Anilinchlorhydrat leicht durch die in ähnlichen Fällen bereits gemachte Annahme deuten, dass in der Wärme und in einer gewissen Phase der Reaction der Chlorwasserstoff sich mit der Allylgruppe zu einem Additionsproduct nach Art des Körpers $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ verbindet. Für die Ringschliessung selbst lässt sich unter dieser Voraussetzung wohl noch am einfachsten etwa das nachfolgende Reactionsschema aufstellen:



Dieses Schema erklärt nicht ohne Weiteres die Bildung des Acetanilids, das, wie oben dargelegt worden ist, immer als Nebenproduct erscheint. Man sieht aber sehr leicht, wie bei der hohen Reactionstemperatur Wasser und Salzsäure spaltend auf einen Theil des zunächst aus Allylacetamid und Anilin gebildeten Condensationsproducts, in welchem die vollendete Ringschliessung zu Dihydroglyoxalin noch nicht stattgefunden hat, einwirken können: dabei muss unter Zerreißung des Moleküls an Stelle der Doppelbindung Spaltung u.ner Bildung von Acetanilid und Allylamin erfolgen.

