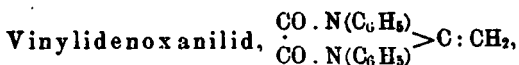


90. H. v. Pechmann und Otto Ansel: Ueber Vinylidenoxanilid und einige seiner Homologen.

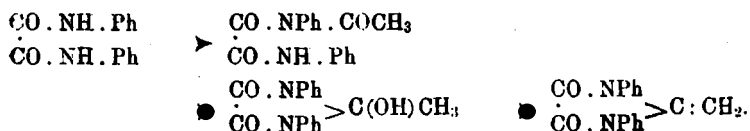
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Februar.)

Vor einiger Zeit theilte H. v. Pechmann <sup>1)</sup> mit, dass Oxanilid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein Glyoxalinderivat, das sogenannte



übergeht, und dass die nämliche Verbindung durch gleiche Behandlung von Glyoxim-*N*-phenyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\cdot}{\text{N}}} > \text{CH} \cdot \text{CH} < \overset{\text{O}}{\underset{\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht<sup>2)</sup>, wobei Letzterer vorher in Oxanilid umgelagert wird. Folgende Formeln verdeutlichen die Bildung der neuen Verbindung aus Oxanilid<sup>3)</sup>:



Die Richtigkeit dieser Entstehungsfolge ist mittlerweile durch Isolirung des aus Acetyloxanilid durch Umlagerung entstehenden Vorläufers des Vinylidenoxanilids, des Oxyäthylidenoxanilids, bewiesen worden. Ueber diesen Körper soll später berichtet werden. Die folgenden Zeilen enthalten eine Aufzählung der Versuche, welche zur Begründung der Constitution des Vinylidenoxanilids geführt haben.

Aus der Formel des Vinylidenoxanilids folgt, dass bei der Bildungsreaction der Verbindung die Methylgruppe eines Essigsäuremoleküls unter Verlust eines Wasserstoffatoms betheiligt ist, und dass daher, wenn dies wirklich der Fall ist, nur solche Homologe der Essigsäure Homologe des Vinylidenoxanilids liefern können, an deren  $\alpha$ -Kohlenstoffatom wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Voraussetzung, indem Propionsäure und Isobuttersäure, nicht aber Dimethyläthyl-essigsäure und Benzoësäure Vinylidenverbindungen liefern.

Wie Glyoxim-*N*-phenyläther und Oxanilid verhalten sich gegen Essigsäureanhydrid die entsprechenden *p*-Tolylderivate, sowie die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2791.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2878.

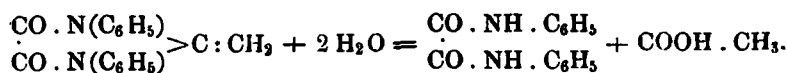
<sup>3)</sup> Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

in den Phenylgruppen substituirten Carbonsäuren des Oxanilids. Aus Glyoxim-*N*-1.3.4-xylyläther oder Oxalxylid wurde keine Vinylidenverbindung erhalten.

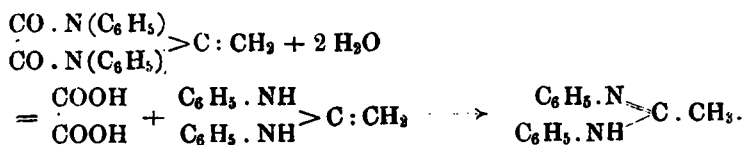
Zur Darstellung der neuen Verbindungen geht man je nach der Natur des Säureanhydrids theils von Oxanilid u. s. w., theils von den *N*-Glyoximäthern aus und arbeitet mit oder ohne Zusatz von Natriumsalz.

Das Verhalten der Vinylidenverbindungen steht mit den angenommenen Formeln vollkommen im Einklang.

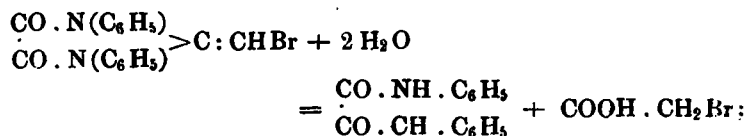
Als charakteristisch wurden früher zwei Spaltungen des Vinylidenoxanilids beschrieben. Bei diesen wird es entweder in seine Componenten, nämlich in Essigsäure und Oxanilid, an dessen Stelle Oxanilsäure und Anilin treten können, zerlegt — Anilidspaltung:



oder in Oxalsäure und Vinylidendiphenyldiamin, welches im Aethenyl-diphenylamidin<sup>1)</sup> umgelagert wird — Amidinspaltung:

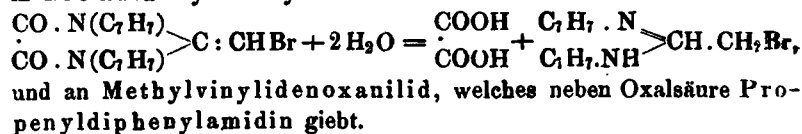


Die Anilidspaltung wurde ferner beobachtet am Bromvinylidenoxanilid, wobei dieses in Bromessigsäure und Oxanilid zerfällt:



ferner wurde die analoge Reaction an Vinyliden-*p*-oxaltoluid, Vinylidenoxaniliddicarbonsäureester und Dimethylvinylidenoxanilid verfolgt.

Die Amidinspaltung wurde neuerdings festgestellt an Vinylidenoxaltoluid, welches dabei Aethenyl-ditolylamidin und Oxalsäure liefert; ferner an Bromvinylidenoxaltoluid, welches in Bromäthenyl-ditolylamidin und Oxalsäure zerfällt:

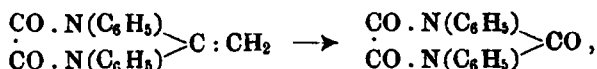


<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2792.

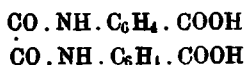
Die Anilidspaltung wird vorwiegend durch alkoholische Säuren, auch durch Ammoniak und Anilin, die Amidinspaltung durch alkoholisches Kali hervorgerufen, wobei zu bemerken ist, dass eine Spaltungsweise neben der anderen als Nebenreaction stattfinden kann.

Es ist bemerkenswerth und war nicht vorauszusehen, dass, wie schon erwähnt, bei der Bildung des Vinylidenoxanilids ein Wasserstoffatom der Methylgruppe der Essigsäure an der Reaction Theil nimmt, wodurch die doppelte Bindung zwischen dem zwischen den beiden Stickstoffatomen befindlichen Kohlenstoffatom des Ringes und dem Kohlenstoff der Seitenkette zu Stande kommt. Einen, wenn auch nur negativen, Anhaltspunkt für diese Annahme bildet die im Gegensatz zum Verhalten der Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure stehende Unfähigkeit der Dimethyläthyllessigsäure zur Ringbildung. Die genannte Doppelbindung, für welche übrigens auch die Eigenschaft der neuen Körper, in alkoholischer Lösung Permanganatlösung zu entfärben, spricht, sollte daher noch direct nachgewiesen werden.

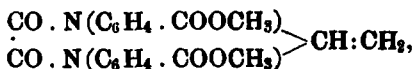
Oxydationsversuche, welche vom Vinylidenoxanilid schliesslich zur Diphenylparabansäure führen sollten:



verliefen wenig glatt. Die Hoffnung, mit einer alkalilöslichen Vinylidenoxanilidcarbonsäure ein besseres Resultat zu erhalten, führte zu vergeblichen Versuchen, eine solche Verbindung darzustellen. Die drei Oxaniliddicarbonsäuren



der *o*-, *m*- und *p*-Reihe<sup>1)</sup> lieferten beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Kohlendioxydentwicklung lediglich Vinylidenoxanilid. Aus dem Oxanilid-*m*-dicarbonsäuremethylester konnte zwar Vinylidenoxanilid-*m*-dicarbonsäuremethylester,



erhalten werden, welcher durch Kali aber nicht verseift, sondern in Essigsäure und Oxaniliddicarbonsäureester gespalten wurde.

Brom<sup>2)</sup> lieferte bei aller Vorsicht kein Additions-, sondern ein Substitutions-Product, worin die Stellung des Bromatoms im Methylen

<sup>1)</sup> Die *o*-Verbindung ist von H. Schiff, Ann. d. Chem. 232, 137, die *m*-Verbindung von Mauthner u. Suida, Monatsh. 9, 740, dargestellt worden.

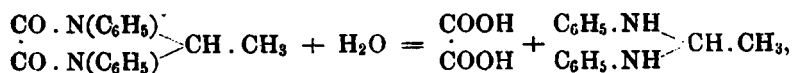
<sup>2)</sup> Vergl. auch diese Berichte 30, 2793.

der Seitenkette aus der Natur der Spaltungsproducte hervorgeht. An der Festigkeit, womit das Bromatom gebunden ist, scheiterte der versuchte Ersatz desselben durch Hydroxyl und die Weiteroxydation der so entstehenden Verbindung. Ebenso wenig wie Brom, gelang es, Diazomethan zu addiren. Salpetrige Säure lieferte kein fassbares Product.

Dagegen glückte es, durch Reduction in neutraler Lösung an die Doppelbindung Wasserstoff anzulagern. Vinylidenoxanilid lieferte dabei Aethylidenoxanilid,



welches bei der Spaltung durch alkoholisches Kali nicht mehr Vinylidendiphenyldiamin, resp. dessen Umlagerungsproduct Aethenyldiphenylamin, sondern Aethylidendiphenyldiamin,

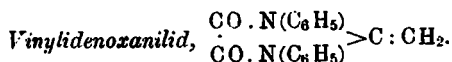


liefert. Daraus folgt, dass Wasserstoff zwischen Ring und der ungesättigten Seitenkette addirt worden ist. Die Spaltbase ist identisch mit dem »Aethylidendiphenamin« von Eibner <sup>1)</sup> aus Acetaldehyd und Anilin.

Analog verhielt sich das Vinylidenoxaltoluid; durch Reduction ging es in Aethylidenoxaltoluid und dieses durch Spaltung in Aethylidenditolylamin über, welch' Letzteres durch seine Synthese aus Acetaldehyd und *p*-Toluidin identificirt worden ist.

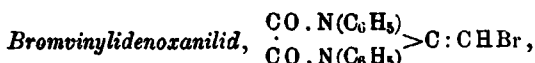
Aus dem vorstehend skizzirten Verhalten des Vinylidenoxanilids und seiner Homologen geht die Richtigkeit der aufgestellten Constitutionsformeln dieser Verbindungen hervor.

#### Experimentelles.

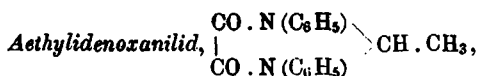


Die Verbindung wird aus Oxanilid (vergl. diese Berichte 30, 2792) dargestellt; sie entsteht aus den drei Dicarbonsäuren des Oxanilids beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Den früheren Mittheilungen ist hinzuzufügen, dass Diazomethan nicht addirt wird. Von salpetriger Säure wird sie leicht angegriffen, doch ist die Reaction nicht eingehender untersucht worden. Bezüglich des ebenfalls schon beschriebenen

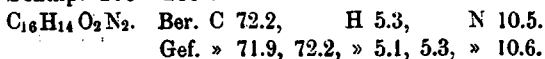
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1444.



ist zu ergänzen, dass das Bromatom durch Kaliumacetat oder Silberoxyd nicht glatt entfernt werden konnte. Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure entstehen Oxanilid und Bromessigsäure. Letztere wurde durch Erhitzen des eingeeengten Filtrates mit Anilin in Bromacetanilid, Schmp. 130°, verwandelt. Die durch Spaltung mit alkoholischem Kali entstehende bromhaltige Base, wahrscheinlich Bromäthyldiphenylamidin, schmilzt nicht, wie früher irrthümlich angegeben, bei 189°, sondern bei 159°. Das leichter zugängliche, in gleicher Weise aus Bromvinylidenoxaltoluid erhaltene, bromhaltige Amidin ist näher untersucht worden (s. u.).



entsteht durch Reduction des Vinylidenoxanilids in neutraler Lösung. 2 g des Letzteren werden in heissem, ca. 90-procentigem Alkohol mit 0.5 g Chlorcalcium und 20 g Zinkstaub 20 Minuten lang gekocht. Dann wird heiss vom Zinkschlamm abgesaugt, mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, glänzende Tafelchen, Schmp. 218—219°.



Löslich in heissem Alkohol, in Chloroform und Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Chromat nicht gefärbt. Die alkoholische Lösung entfärbt Permanganat nicht.

Aethylidendiphenylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Kocht man die alkoholische Lösung der vorstehenden Verbindung mit alkoholischem Kali in berechneter Menge, so fällt Kaliumoxalat aus und die Flüssigkeit wird gelb. Nach 10 Minuten lässt man abkühlen und versetzt mit viel Wasser. Der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Niederschlag bildete feine weisse Nadeln, die frisch bereitet bei 51—52° schmolzen. Die Lösung in Säuren riecht beim Erwärmen nach Acetaldehyd und enthält dann Anilin. Beim Aufbewahren färbte sich der Körper rasch braun und zerfloss schliesslich. Diese Eigenschaften charakterisiren die Verbindung als identisch mit dem Eibner'schen Aethylidendiphenylamin. Eine Mischung beider Substanzen schmolz ebenfalls bei 51°.

#### *Vinylidenoxanilid-m-dicarbonsäuremethylester.*

Oxanilid-m-dicarbonsäureester wurde durch zweistündiges Erhitzen von m-Amidobenzoësäureester und Oxalsäure über freier Flamme erhalten. Das mit verdünntem Alkohol gewaschene Reactions-

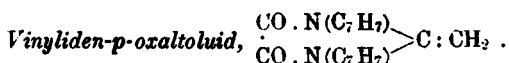
product wurde aus Benzol umkrystallisirt. Farbloses Krystallpulver, Schmp. 236°.

Wird der Ester mit 1 Theil Natriumacetat und 10 Theilen Essigsäureanhydrid 6—7 Stdn. gekocht, das Reactionsproduct mit Wasser zersetzt und der Niederschlag aus heissem Alkohol, der Oxanilid ungelöst zurücklässt, umkrystallisirt, so erhält man glänzende Nadeln vom Schmp. 194°, welche die Zusammensetzung obiger Verbindung besitzen.

$C_{20}H_{18}O_6N_2$ . Ber. C 63.2, H 4.2.

Gef. » 63.2, » 4.4.

Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform. Zeigt das Verhalten des Vinylidenoxanilids. Beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Kali wurde der Ester nicht zur Säure verseift, sondern in Essigsäure und Oxanilidcarbonylsäureester gespalten.



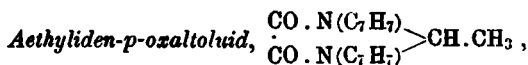
Zur Darstellung geht man besser als vom *p*-Oxaltoluid von Glyoxim-*N-p*-tolyläther aus. Dieser wird mit  $\frac{1}{2}$  Th. Natriumacetat und ca. 6 Th. Essigsäureanhydrid bis zum beginnenden Kochen erwärmt. Entfernt man nun von der Flamme, so geht die Reaction, welche eventuell durch Zugießen von etwas Essigsäureanhydrid zu mässigen ist, freiwillig zu Ende. Nach dem Zersetzen mit Wasser wird der Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, glänzende Schuppen, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Schmp. 178°. Verhält sich wie Vinylidenoxanilid.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ . Ber. C 74.0, H 5.5.

Gef. » 73.7, 73.7, » 5.4, 5.8.

Aethenyl-*p*-ditolylamidin entsteht daraus neben Kaliumoxalat beim Erwärmen mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischem Kali. Versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser, so geht Kaliumoxalat in Lösung und die Spaltbase fällt aus. Wird zuerst aus Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisirt. Weisse, verfilte Nadelchen. Schmp. 121—121.5°. Identisch mit dem bekannten Amidin.

$C_{18}H_{18}N_2$ . Ber. N 11.8. Gef. N 11.8, 11.7.



entsteht aus Vinylidenoxaltoluid durch Reduction nach dem für das Anilinderivat oben beschriebenen Verfahren. Krystallisirt aus Alkohol in länglichen, zugespitzten oder schief abgeschnittenen, diamantglänzenden Täfelchen. Schmp. 223°. Verhalten wie Aethylidenoxanilid.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Ber. C 73.5, H 6.1.

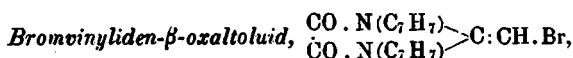
Gef. » 73.6, » 5.9.

*Aethyliden-p-ditolyldiamin*,  $(C_7H_7 \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$ .

Entsteht neben Kaliumoxalat beim Erwärmen der vorstehenden Verbindung mit alkoholischem Kali. Wasser fällt aus dem Reactionsproduct ein bei niederer Temperatur erstarrendes Oel. Auf Thon gebracht und aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man farblose Warzen vom Schmp.  $61^\circ$ .

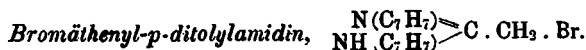
$C_{16}H_{20}N_2$ . Ber. N 11.7. Gef. N 11.4.

Beim Aufbewahren etwas haltbarer als die Anilinverbindung. Warme Säuren spalten in Acetaldehyd und *p*-Toluidin. Dieselbe Verbindung wurde durch Condensation von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 2 Mol.-Gew. *p*-Toluidin in alkalisch-wässriger Lösung erhalten.



entsteht durch Zutropfenlassen einer Auflösung der 2 Atomen entsprechenden Menge Brom in etwas Chloroform zu einer mit Eis gekühlten Auflösung von Vinylidenoxaltoluid in demselben Lösungsmittel. Aus dem Reactionsproduct entfernt man Bromwasserstoff und Chloroform durch einen getrockneten Luftstrom und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Prismen; werden über  $140^\circ$  braun und schmelzen bei  $160^\circ$ . Verhält sich wie Bromvinylidenoxanilid.

$C_{18}H_{15}O_2N_2Br$ . Ber. C 58.2, H 4.1, Br 21.6.  
Gef. » 58.2, 58.0, » 4.1, 4.4, » 21.8, 21.9.

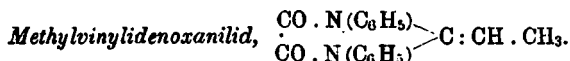


Diese Base entsteht, neben oxalsaurem Kalium, wenn die vorstehende Verbindung 10–15 Minuten lang mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischem Kali gekocht wird. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Glänzende Blättchen, die bei  $160^\circ$  braun werden und bei  $166\text{--}167^\circ$  schmelzen. Löslich in verdünnten Säuren. Nitrit und Permanganat sind krystallinische Niederschläge; das Pikrat ein gelbes Krystallpulver, welches bei  $148^\circ$  schmilzt. Kochende Säuren spalten in *p*-Toluidin und Bromessigsäure, die als Anilid nachgewiesen wurde.

$C_{18}H_{17}N_2Br$ . Ber. C 60.6, H 5.4, N 8.8, Br 25.2.  
Gef. » 60.5, 60.4, » 5.6, 5.5, » 8.7, » 25.7.

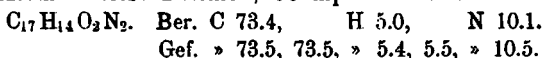
*Glyoxim-N-1.3.4-xylyläther und Essigsäureanhydrid*.

Kocht man den Aether mit 6 Theilen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat, so entsteht Oxalxylid vom Schmp.  $205^\circ$ , welches nicht verändert wird. Ein Glyoxalderivat wurde nicht erhalten.

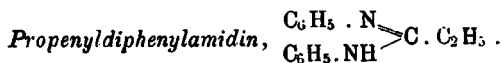


Da Oxanilid durch kochendes Propionsäureanhydrid auch in Gegenwart von Natriumpropionat nur äusserst langsam angegriffen wird, stellt man obige Verbindung bequemer aus Glyoxim-*N*-phenyläther dar. Die Reaction verläuft sehr stürmisch, weshalb man nur mit wenigen Grammen arbeiten kann. 3 g Glyoxim-*N*-phenyläther und 0.3 g geschmolzenes propionsaures Natrium werden mit 18 ccm Propionsäureanhydrid durch Erhitzen mit einem kleinen Flämmchen auf dem Drahtnetz gelöst; alsbald beginnt die Lösung zu kochen, worauf man die Flamme augenblicklich entfernt. Nach ca. 2 Minuten, nachdem man eventuell nochmals erwärmt hat, ist die Reaction zu Ende und die braungewordene Lösung zu einem Kuchen erstarrt. Fügt man nun 18 ccm Wasser und dann ebensoviel Alkohol hinzu, so fällt das Reactionsproduct als weisses Pulver aus und kann nach 10 Minuten abgesaugt werden. Ausbeute 3 g.

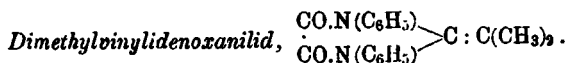
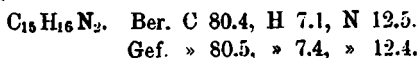
Zur Reinigung löst man in heissem Chloroform und fällt mit Ligroin. Kleine weisse Prismen, Schmp. 274—275°.



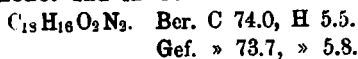
Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, leicht in heissem Eisessig. Verhalten wie das Essigsäurederivat.



Diese Base entsteht beim Erwärmen der vorstehenden Verbindung mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Kali in alkoholischer Lösung neben Kaliumoxalat. Nach 1—2 Minuten versetzt man mit Wasser und filtrirt das ausgefällte Amidin ab. Feine weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 105°. Zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Amidine und liefert in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat einen rothen, krystallinischen Niederschlag, der nach einiger Zeit braun wird.



Kocht man Oxanilid mit Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutytrat 6 Stunden am Rückflusskühler, zersetzt mit Alkohol und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um, so erhält man obige Verbindung in weissen, glänzenden Nadeln. Schmp. 196—198°. Löslich in heissem Alkohol und in Chloroform.





Isobutenyldiphenylamidin,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \end{matrix} \rangle \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,

ist neben Oxalat das Spaltungsproduct der vorstehenden Verbindung beim Erwärmen mit alkoholischem Kali. Grosse durchsichtige Prismen aus Alkohol. Schmp. 90—91°. Da die Base noch nicht bekannt war, wurde sie zur Controlle aus Isobutylanilid und Anilin durch Einwirkung von Phosphortrichlorid dargestellt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ . Ber. C 80.6, H 7.6, N 11.8.  
Gef. » 80.5, » 7.6, » 11.8.

*Verhalten des Dimethyläthyllessigsäureanhydrids gegen Glyoxim-N-phenyläther und Oxanilid.*

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung jenes bisher unbekanntes Anhydrids war Dimethyläthylcarbinol. Daraus wurden nach bekannten Methoden das Natriumsalz und das Chlorid der Dimethyläthyllessigsäure und durch Wechselwirkung dieser Substanzen das gesuchte Anhydrid dargestellt.

Dimethyläthyllessigsäureanhydrid bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes Liquidum vom Sdp. 227—228°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Ber. C 67.3, H 10.3.  
Gef. » 67.4, » 10.6.

Lässt man dieses Anhydrid in Gegenwart von dimethyläthyllessigsäurem Natrium unter den mehrfach beschriebenen Bedingungen auf Oxanilid oder Glyoxim-N-phenyläther einwirken, so bleibt Ersteres unverändert, aus letzterer Verbindung wurde Oxanilid erhalten.

**91. B. Behrend und Ferd. C. Meyer: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

Durch Methylierung des Methyluracils haben Behrend und Dietrich (Ann. d. Chem. 309, 260) zwei verschiedene Dimethyluracile erhalten. Für das  $\beta$ -Dimethyluracil konnte durch Ueberführung desselben in den bekannten Methylacetylharnstoff die Constitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$

$\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$

sicher bewiesen werden; dass das  $\alpha$ -Dimethyluracil die neu eingetretene Methylgruppe an dasselbe Stickstoffatom gebunden enthalte, wurde daraus geschlossen, dass beide Dimethyluracile durch Kaliumpermanganat in dieselbe Methyloxalursäure verwandelt werden. Diese Annahme führt aber zu dem Schlusse, dass