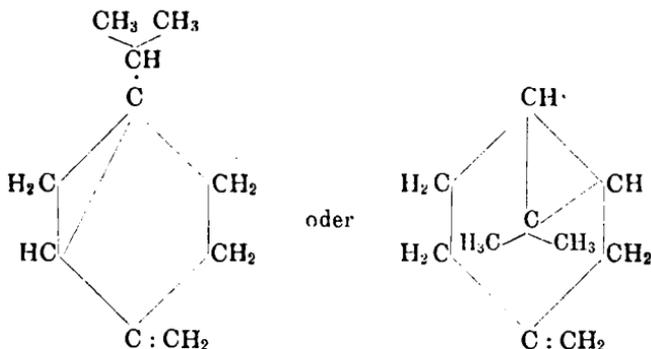


Die Untersuchung, ob also etwa eine Formel:



für das Sabinen vorliegt, wird ausdrücklich vorbehalten.

Soviel geht schon jetzt mit Bestimmtheit hervor, dass das Sabinen zur Pseudo-Klasse der Terpene gehört; die dazu gehörige Ortho-Verbindung ist bisher ebenfalls nicht bekannt. Es soll aber schon an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass das Rohsabinen, wenn auch in geringerem Maasse, noch andere Terpene enthält.

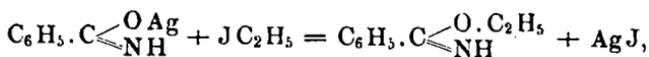
Greifswald, im Mai 1900.

236. Wilhelm Wislicenus und Max Goldschmidt: Ueber die Umlagerung von Imidoäthern durch Hitze.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Silberverbindungen der Säureamide sich mit Jodalkylen in der Kälte zu Jodsilber und Imidoäthern umsetzen. So haben Tafel und Enoch¹⁾ aus Benzamidsilber und Jodäthyl den Benzimidoäthyläther:



Comstock und Kleeberg²⁾ aus Silberformanilid und Jodmethyl das »Methylisoformanilid« (Phenylformimidomethyläther),



erhalten.

Ob die Alkaliverbindungen unter gleichen äusseren Bedingungen ebenso reagiren, ist zweifelhaft und scheint auch schwer festzustellen zu sein, da sie in den meisten Fällen bei gewöhnlicher

¹⁾ Diese Berichte 23, 103, 1550. ²⁾ Diese Berichte 23, 2274, Ref. 659.

Temperatur von Jodalkylen kaum angegriffen werden¹⁾. Beim Erhitzen geben sie dagegen die am Stickstoff substituirten »*N*-Alkyl-derivate«. Nach H. J. Wheeler und Johnson²⁾ verhalten sich die Silberverbindungen ebenso, wenn man sie mit Jodalkylen auf 100° erhitzt. Bei gleichen äusseren Bedingungen verschwinden somit die Verschiedenheiten in dem Verhalten von Silber- und Alkaliverbindungen der Säureamide.

Genau dieselben Verhältnisse sind schon vor langer Zeit bei der Cyanursäure gefunden worden³⁾, die sich in dieser Hinsicht als vollkommenes Analogon der Säureamide erweist: Silbercyanurat giebt in der Kälte die normalen *O*-Ester, in der Hitze aber ebenso wie die Alkalisalze die am Stickstoff substituirten Isocyanursäureester. Um diese Analogie noch weiter zu verfolgen, wurden die nachstehenden Versuche über die Umlagerung der Imidoäther durch die Hitze zum Theil schon vor längerer Zeit begonnen. Hofmann und Olshausen⁴⁾ haben nachgewiesen, dass der normale Cyanursäuremethylester beim Destilliren in den Isocyanursäuremethylester übergeht, und Ponomarew⁵⁾ ist die vollständige Verwandlung des Aethylesters in Isocyanurat durch andauerndes Erhitzen auf 180–200° gelungen. Ganz ebenso verhalten sich nun nach unseren Versuchen die den normalen Cyanursäureestern entsprechenden Imidoäther des Formanilids und Benzanilids. Sie lagern sich bei einer Temperatur von etwas über 200° langsam in die *N*-substituirten Säureamide um, z. B.:



und



Der Vorgang besteht also in einer Wanderung der Alkylgruppen vom Sauerstoff an den Stickstoff und entspricht der von Claisen⁶⁾ beobachteten Umlagerung des Isoacetophenonäthyläthers in Phenylpropylketon:



¹⁾ Von Interesse ist hier die Angabe von Friedländer und Müller (diese Berichte 20, 2009), dass man beim Erhitzen einer alkalischen Lösung von Carbostyryl mit Jodmethyl neben dem als Hauptproduct auftretenden *N*-Methylderivat umsomehr *O*-Aether erhält, je concentrirter die alkalische Lösung des Carbostyryls ist, d. h. je weniger hydrolysiert das Alkalisalz ist.

²⁾ Diese Berichte 32, 40; Am. Chem. Journ. 21, 185; 23, 135. (Die letztere Abhandlung war uns leider wegen des sehr verspäteten Eintreffens des Am. Chem. Journal bei den Würzburger Bibliotheken noch nicht im Original zugänglich.)

³⁾ Vergl. Ponomarew, diese Berichte 18, 3269; Limpricht, Habich, Ann. d. Chem. 109, 101.

⁴⁾ Diese Berichte 3, 272.

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Diese Berichte 29, 2931.

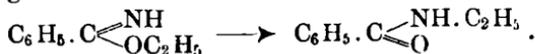
der bekannten Verwandlung der Alkylrhodanide in Senföle beim Destilliren:



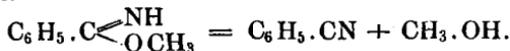
und der Isocyanide in Nitrile



Diese Art der Umlagerung ist also eine sehr allgemeine Reaction und vollzieht sich bei Temperaturen um 200⁰¹⁾. Ein ganz anderer Vorgang ist die von H. J. Wheeler²⁾ und seinen Mitarbeitern beschriebene interessante Umwandlung von Imidoäthern in Säureamide beim Erwärmen mit Alkyljodiden. Es entsteht hierbei offenbar zunächst ein Additionsproduct, aus welchem dann Jodalkyl wieder abgespalten wird. Der Process erfolgt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100⁰ rascher. Ein weiterer Unterschied von unserer Reaction zeigt sich beim Benzimidoäthyläther, welcher nach Wheeler und Johnson³⁾ durch Aethyljodid bei 100⁰ in Aethylbenzamid umgewandelt wird:



Wir erhitzen reinen Benzimidomethyläther längere Zeit auf 250—280⁰, ohne eine Spur Aethylbenzamid zu erhalten. Es war lediglich die altbekannte Spaltung in Methylalkohol und Benzonnitril eingetreten, von welch' Letzterem sich ein Theil zu Kyaphenin polymerisirt hatte.



Es scheint somit die beschriebene Umlagerung durch Hitze nur bei jenen Imidoäthern durchführbar zu sein, die sich von primären Aminbasen ableiten, also am Stickstoff substituirt sind.

¹⁾ Nef (Ann. d. Chem. 298, 370) ist der Ansicht, dass eine Dissociation der Aether unter Abspaltung von Alkylenen erfolgt und Letztere sich dann in anderer Weise wieder anlagern. Es ist wohl möglich, dass bei der hohen Temperatur diese Dissociation eintritt; Aethoxycrotonsäureester und Aethoxyfumar säureester z. B. scheinen nach Versuchen, über die wir später berichten werden, in dieser Weise zu zerfallen. Ob aber einmal gebildetes Aethylen sich wieder in der von Nef angenommenen Weise anlagert, bedürfte wohl eines besonderen Beweises. Gegen eine wirkliche Verschiebung von Alkylgruppen im Molekül bei hohen Temperaturen sprechen keine irgendwie entscheidenden Gründe.

²⁾ A. a. O. Auch diese Reaction ist bei den Estern der Cyanursäure schon früher beobachtet, wenn auch nicht genauer studirt worden, wie aus einer Bemerkung von Ponomarew (diese Berichte 18, 3266) hervorgeht. Der genannte Forscher giebt an, dass normales Aethylcyanurat bei Gegenwart von »Jodäthyl, das mit Jod etwas gefärbt ist«, schon bei niederer Temperatur in Isocyanursäureester übergeht.

³⁾ Am. Chem. Journ. 21, 187.

Die Unbeständigkeit der Imidoäther, wie sie in der beschriebenen Umlagerung durch Hitze zu Tage tritt, ist nicht ohne theoretisches Interesse, wenn man ihre Bildungsweise aus den Silberverbindungen der Säureamide in Betracht zieht. Wir sehen bei diesen Reactionen Alkylgruppen an eine Stelle des Moleküls treten, welche offenbar nicht die für den Bestand des Endproductes günstigste ist. Die Umsetzung scheint also unter einem gewissen »Zwang« zu verlaufen, derart, dass die Alkylgruppen an die freiwerdende Bindungsstelle des austretenden Metallatoms gebunden werden, ohne dass sich zu einer Umlagerung Gelegenheit oder Zeit bietet. Diese Ueberlegung muss die Anschauung befestigen, dass es sich hier um wirkliche Substitution, d. h. um unmittelbare Ersetzung von Metall durch organische Reste handelt.

Die ausgesprochene Tendenz zur Umlagerung der Imid- oder bei cyclischen Amiden der Lactim-Form (I) in die Amid- bzw. Lactam-Form (II):



deutet darauf hin, dass alle, auch die cyclischen Säureamide in freiem Zustand die letztere Constitution besitzen. Die erstere bleibt dann den Metallverbindungen vorbehalten.

Umlagerung des Phenylformimidomethyläthers.

Reiner, destillirter Phenylformimidomethyläther wurde im geschlossenen Rohr etwa 8 Stunden auf 230—240° erhitzt und der Inhalt der fractionirten Destillation unterworfen. Unveränderter Imidoäther konnte nur noch zur Hälfte nachgewiesen werden. Der Siedepunkt der anderen Hälfte lag höher, und die Hauptmenge destillirte bei der zweiten Fractionirung zwischen 252—253°. Der Siedepunkt des Phenylformimidoäthers wird zu 196—198°, der des isomeren Methylformanilids zu 253° angegeben.

Der Destillationsrückstand bestand aus

Diphenylformamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Die Ausbeute an Methylformanilid betrug ungefähr 40 pCt. der Theorie.

0.1863 g Sbst.: 17.9 ccm N (24°, 755.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.70.

Der Sicherheit wegen wurde das Methylformanilid durch Kochen mit Natronlauge verseift, das Methylanilin mit Wasserdämpfen übergetrieben und nach den Angaben von Reverdin¹⁾ mit Essigsäure-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1005.

anhydrid acetyliert. Das aus Alkohol umkrystallisirte Methylacetanilid zeigte den Schmp. 102—103°.

0.1449 g Sbst.: 12.05 ccm N (20°, 746.5 mm).

$C_9H_{11}ON$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.35.

Umlagerung des Phenylformimidoäthyläthers.

Genau in derselben Weise wurde der Phenylformimidoäthyläther behandelt. Bei der Destillation des Rohrinhaltes wurden etwa 65 pCt. vom Ausgangsmaterial eines zwischen 240 und 255° siedenden Oeles erhalten. (Siedepunkt des reinen Aethylformanilids 258°.) Dasselbe wurde direct verseift und das gewonnene Aethylanilin wieder acetyliert. Das Aethylacetanilid zeigte den richtigen Schmp. 54—55°.

0.1341 g Sbst.: 10.1 ccm N (18.5°, 748 mm).

$C_{10}H_{13}ON$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.59.

Die Umlagerung des Aethyläthers scheint glatter zu erfolgen, als die des Methyläthers.

Umlagerung des Phenylbenzimidomethyläthers.

Der Phenylbenzimidomethyläther, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).OCH_3$, wurde nach Lossen ¹⁾ aus salzsaurem Benzimidomethyläther und Anilin erhalten. Er lässt sich im Vacuum fast unzersetzt destilliren (Sdp. 145—150° bei 8 mm). Nach 6-stündigem Erhitzen auf 270—280° wurde der Rohrinhalt fractionirt und etwa 35 pCt. der theoretischen Menge an Methylbenzanilid erhalten, welches genau wie ein aus Methylanilin und Benzoylchlorid zum Vergleiche hergestelltes Präparat bei der Vacuumdestillation als dickflüssiger Syrup erhalten wurde und beim Reiben zu einer Krystallmasse erstarrte, die bei 65—68° schmolz. Durch Verseifen mit Natronlauge wurde wieder Methylanilin erhalten, welches durch Ueberführung in das Methylacetanilid identificirt wurde.

Verhalten des Benzimidomethyläthers beim Erhitzen.

Der Benzimidomethyläther, $C_6H_5.C(:NH).OCH_3$, wurde im evacuirten Rohr 14 Stunden auf 250° und dann noch 12 Stunden auf 270—280° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct liess sich durch Abkühlen auf 0° eine geringe Menge von Krystallen des Kyaphenins (Schmp. 231°) isoliren. Die Hauptmenge bestand aus einer Flüssigkeit, welche sich durch Fractioniren leicht in Methylalkohol und Benzonitril trennen liess. Der Methylalkohol wurde durch Ueberführung in Dimethyloxalat vom Schmp. 51°, das Benzonitril durch Ueberführung in salzsauren Benzimidomethyläther identificirt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 139.