

Ein weiterer Fehler findet sich auf S. 1248. In der Columnne für  $k$  in Versuch 1 ist die monomolekulare Constante durch den constanten Factor 2 zu dividiren, die bimolekulare Constante damit zu multipliciren. Daraus folgt, dass der angegebene Werth für  $\eta$  nicht richtig ist, er wird 0.118. Es wird auch kaum möglich sein, auf dem angegebenen Wege einen brauchbaren Werth für  $\eta$  zu finden, die Berechnung hat lediglich theoretisches Interesse.

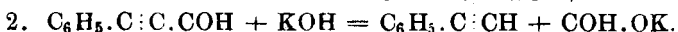
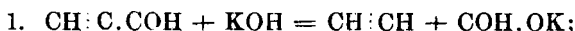
Marburg. Chem. Institut der Universität.

### 613. L. Claisen: Zur Kenntniss des Propargylaldehyds und des Phenylpropargylaldehyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. October 1903; mitgetheilt i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor etwa 5 Jahren theilte ich mit<sup>1)</sup>, dass man von dem Acrolein und dem Zimmtaldehyd aus ziemlich leicht zu den entsprechenden Aldehyden mit dreifacher Kohlenstoffbindung, dem Propargylaldehyd  $\text{CH}:\text{C}:\text{COH}$  und dem Phenylpropargylaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C}:\text{COH}$ , gelangen kann. Ausser der Darstellung und den Eigenschaften der beiden Aldehyde beschrieb ich deren eigenthümliches Verhalten gegen wässrige Alkalien, wodurch sie sehr leicht — schon in der Kälte — in Ameisensäure und Acetylen bezw. Phenylacetylen gespalten werden:



Inzwischen habe ich mich mit den beiden Körpern etwas eingehender beschäftigt und theile von dem Gefundenen Einiges im Folgenden mit.

#### I. Propargylaldehyd, $\text{CH}:\text{C}:\text{COH}^2$ .

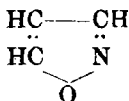
Bei erneuter Darstellung des Propargylacetals,  $\text{CH}:\text{C}:\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , in grösserem Maassstabe hat sich das früher mitgetheilte, über den Dibrompropionaldehyd und dessen Acetal,  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , hinüberführende Verfahren gut bewährt: aus 1550 g Acrolein wurden 1080 g Propargylacetal erhalten. Stark verlustbringend ist dagegen die Umwandlung des Propargylacetals in den freien Propargylaldehyd wegen der Schwierigkeit, den Letzteren von dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2933 [1896]; 31, 1015, 1017 und 1021 [1898].

<sup>2)</sup> Gemeinsam bearbeitet mit den HHrn. Peltz und Streitwolf.

entstandenen Alkohol zu trennen. Insofern trifft es sich gut, dass man für fast alle Umsetzungen statt des freien Aldehyds das Acetal benutzen kann.

1. *Einwirkung von Hydroxylamin.* — Die Reaction, welche in Gemeinschaft mit Hrn. Peltz untersucht wurde, ergab statt des erwarteten Oxims,  $\text{CH:C.CH:N.OH}$ , ein Isomeres, das sich als der noch unbekannte Grundkörper der Isoxazolreihe, als das Isoxazol κατ' ἐξοχήν



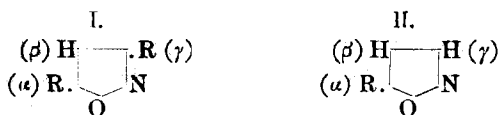
erwies. Unter der wahrscheinlichen und durch das Verhalten des Phenylpropargylaldehyds gestützten Annahme, dass primär das Oxim entsteht, kann die Reaction als eine innere Anlagerung der Oximido-Gruppe  $:\text{N.OH}$  in Form von  $:\text{N.O} \rightarrow$  und  $\leftarrow \text{H}$  an die dreifache Kohlenstoffbindung gedacht werden:

1.  $\text{CH:C.CHO}$ ,
2.  $\text{CH:C.CH:N.OH}$ ,
3.  $\text{CH:CH.CH:N.O}$ .

Das Isoxazol ist ein wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem Pyridingeruch und dem Siedepunkt  $95\text{--}95.5^\circ$  bei 760 mm Druck. Sein spec. Gewicht bei  $14^\circ$  ist 1.0843, bezogen auf Wasser von  $4^\circ$ . Zur Lösung erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur das ungefähr sechsfache Volumen Wasser.

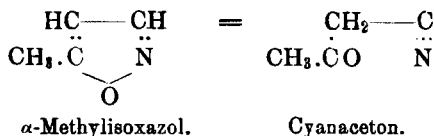
Mit Platinchlorid verbindet es sich beim Erwärmen zu hellgelben Kryställchen von  $2\text{C}_3\text{H}_3\text{NO} + \text{PtCl}_4$ . Beim Schütteln mit concentrirter Cadmiumchloridlösung fällt weisses, krystallinisches  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO} + \text{CdCl}_2$  aus; da diese Verbindung beim Erwärmen mit Wasser das Isoxazol regenerirt, kann sie zur Abscheidung und Reinigung des Letzteren mit Vortheil benutzt werden.

2. *Cyanacetaldehyd*,  $\text{COH.CH}_2.\text{CN}$ , bzw. *Cyanvinylalkohol*,  $\text{CH(OH):CH.CN}$ . — Während, wie ich früher gezeigt habe, die  $\alpha, \gamma$ -dialkylirten Isoxazole (I) gegen Alkalien äusserst beständig sind, werden

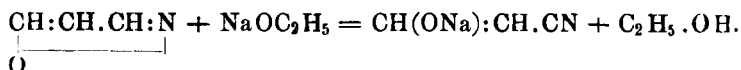


die bloss  $\alpha$ -monoalkylirten Isoxazole (II), in denen die  $\gamma$ -Stellung un-

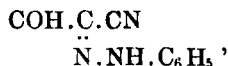
besetzt ist, durch Alkalien ziemlich rasch, durch Alkaliäthylate augenblicklich in die Alkalisalze der isomeren Cyanketone verwandelt <sup>1)</sup>, z. B.:



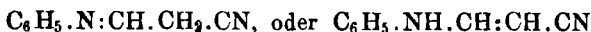
In diesem letzteren Sinne reagirt, wie Hr. Streitwolf festgestellt hat, auch das obige einfache Isoxazol, indem es bei dem Zusammenmischen mit alkoholischem Natrium- oder Kalium-Äthylat die schön krystallisirenden Alkalisalze des Cyanacetaldehyds bezw. des Cyanvinylalkohols abscheidet:



Ein recht charakteristisches Derivat dieses Cyanaldehyds ist dessen »Benzolazo«verbindung

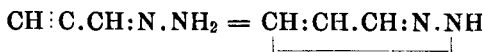


die als gelbräunlicher Niederschlag ausfällt, wenn die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Diazobenzolchlorid versetzt wird; aus heissem Alkohol krystallisirt sie in bräunlichrothen, flachen Prismen und Blättchen vom ungefähren Schmp. 168°. — Mit Anilin tritt der Cyanaldehyd zu dem farblosen, krystallinischen Anilid (Schmp. 124°)

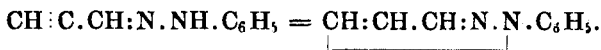


zusammen.

3. *Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin auf den Propargylaldehyd.* — Wie der Versuch mit Hydroxylamin voraussehen liess, und wie man es auch nach der leichten Bildung von Pyrazolinen aus Acrolein und Hydrazinen erwarten musste, werden beim Kochen von Propargylacetal mit wässrigem Hydrazinsulfat bezw. mit salzsaurem Phenylhydrazin statt der Propargylaldehyd-Hydrazone die isomeren Pyrazole erhalten <sup>2)</sup>:



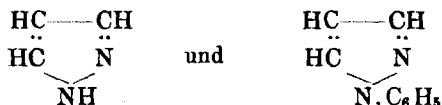
und



<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 131, 3909, 3917 [1891]; 25, 1787 [1892].

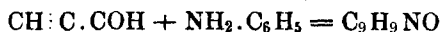
<sup>2)</sup> Ein complicirteres Analogon zu diesem Ringschluss bildet die von Moureu und Delange vor kurzem beobachtete Bildung von Phenylamylpyrazol aus Benzoyloenanthyliden,  $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{C:C.CO.C}_6\text{H}_5$ , und Semicarbazid (vergl. Bull. Soc. chim. 25, 307 und Ann. chim. phys. 25, 252 [1902]).

Die resultirenden Körper, das einfache und das *N*-phenylirte Pyrazol,



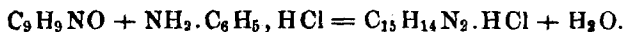
sind schon von Balbiano<sup>1)</sup> auf anderem Wege, aus Epichlorhydrin durch Erhitzen mit Hydrazin bezw. Phenylhydrazin, dargestellt worden; indessen dürfte das obige Verfahren wegen seines glatteren Verlaufs und der besseren Ausbeute den Vorzug verdienen.

4. *Propargylaldehyd und Anilin*. — Wenn unter Abkühlung zusammengebracht, treten die beiden Körper nach der Gleichung



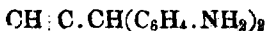
zu einem Additionsproduct zusammen, das wohl die Formel  $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  besitzt. Es bildet weisse oder ganz schwach gelblich gefärbte Nadeln und schmilzt bei 122—123°.

Beim Kochen dieses Additionsproductes mit salzsaurem Anilin in wässrig-alkoholischer Lösung wird ein zweites Anilinmolekül aufgenommen unter Bildung des Chlorhydrats einer Base  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$ :



Das Chlorhydrat scheidet sich während des Erwärmens und noch reichlicher beim Erkalten in schönen, gelblich-bräunlichen Nadeln ab. Sehr leicht kann dasselbe auch direct durch Kochen von Propargylacetal in wässrigem Alkohol mit 2 Mol.-Gew. salzsauren Anilins erhalten werden (charakteristische Reaction für Propargylacetal). Die aus dem Chlorhydrat mittels Ammoniak freigemachte Base  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$  bildet gelbe Täfelchen und schmilzt bei 115°. Alle ihre Salze, namentlich das Sulfat, sind in Wasser schwer löslich.

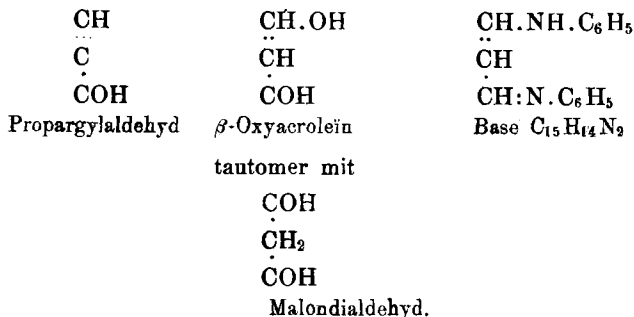
Eine Kohlenstoffsynthese — etwa die Bildung von



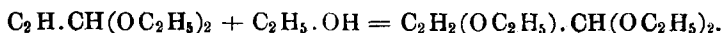
— kann bei der Entstehung der Base nicht stattgefunden haben. Denn beim Kochen ihres Chlorhydrats mit wässrigem salzsaurem Hydroxylamin wird unter Wiederabstossung der beiden Anilinreste das oben beschriebene einfache Isoxazol,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$ , erzeugt. Beide Anilinmoleküle müssen sich also mittelst ihres Stickstoffs an den Kohlenstoff des Propargylaldehyds gebunden haben. Die einfachste Vorstellung, die man sich hiernach von der Base machen kann, und die auch durch andere, hier nicht näher zu erörternde Gründe gestützt wird, ist die, dass man sie als das Dianilid des  $\beta$ -Oxyacroleins,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1103 [1890] und Gazz. chim. ital. 17, 177; 18, 356.

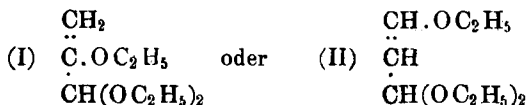
CH(OH):CH.CO<sub>2</sub>H, — des Tautomeren des Malondialdehyds — betrachtet, wie es die folgenden Formeln veranschaulichen:



5. *Anlagerung von Alkohol an das Propargylacetal.* — Dieselbe tritt ein, wenn Propargylacetal mit alkoholischem Natriumäthylat längere Zeit auf 100° erhitzt wird. Man erhält ein Oel, welches (nicht ganz unzersetzt) bei 190—193° siedet und die Formel C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> besitzt. Ein Molekül Alkohol hat sich also an die Acetylenverbindung des Acetals angelagert:



Dieses Additionsproduct könnte entweder α-Aethoxy- oder β-Aethoxy-Acroleinacetal

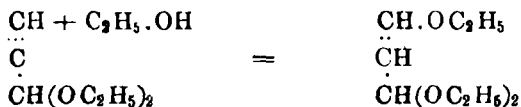


sein. Nach einer Untersuchung, welche Hr. Ruder dem Körper gewidmet hat, lässt sich indessen bestimmt sagen, dass ihm die Formel II zukommt. Beim Schütteln mit Wasser nämlich löst sich das Oel allmählich auf, unter Abspaltung von Alkohol. Die resultirende Lösung reagirt stark sauer; durch Eisenchlorid wird sie intensiv roth gefärbt; auf Zusatz von Diazobenzolacetat lässt sie eine »Benzolazo«-Verbindung (Schmp. 116°), (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bezw. (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>).N:N:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ausfallen.

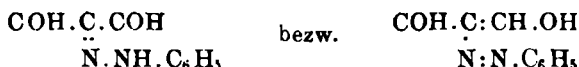
Der aus dem Alkoholadditionsproduct durch die Zersetzung mit Wasser entstandene Körper zeigt also die Charaktere, die der Atomgruppierung .CO.CH<sub>2</sub>.CO. bezw. .C(OH):CH.CO. eigenthümlich sind; er muss Malondialdehyd, COH.CH<sub>2</sub>.COH, bezw. die tautomere Oxymethylen-Verbindung CH(OH):CH.CO<sub>2</sub>H (β-Oxyacrolein) sein<sup>1)</sup>. Dem Additionsproduct selbst ist daher die Formel eines β-Aethoxy-

<sup>1)</sup> Vgl. C. Harries, S. 3658 dieses Heftes. Die Redaction.

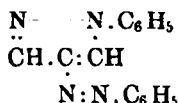
Acroleïnacetal zuzuweisen; seine Bildung aus Propargylacetal erfolgt nach dem Schema:



Ein weiterer Beweis für das Vorliegen des Malondialdehyds in der wässrigen Lösung konnte durch das Verhalten der vorhin erwähnten Benzolazo-Verbindung gegen Phenylhydrazin erbracht werden. Unter der gemachten Annahme würde der Benzolazokörper ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2$ ):  $\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$  bzw.  $(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2).\text{N:N.C}_6\text{H}_5$  die Formel



besitzen. Nun habe ich schon 1888, in Gemeinschaft mit C. Beyer<sup>1)</sup>, gezeigt, dass die von den Diacylmethanen — den 1,3-Diketonen und den Oxymethylenketonen — derivirenden Benzolazo-Verbindungen sich mit Phenylhydrazin zu Benzolazopyrazolen umsetzen. Dementsprechend sollte obiger Benzolazokörper, wenn er wirklich die ihm beigelegte Constitution besitzt, bei der Behandlung mit Phenylhydrazin (1)-Phenyl-(4)-Benzolazo-Pyrazol,



liefern. In diesem Sinne verlief dann auch der Versuch; schon in der Kälte wurde der in Alkalicarbonaten leicht lösliche Benzolazokörper durch Phenylhydrazin in das sodaunlösliche, schön krystallisirende Benzolazopyrazol (Schmp. 124<sup>0</sup>) umgewandelt.

Von Derivaten des Malonaldehyds sind zwei bereits bekannt:

1. Monobrom-Malonaldehyd,



erhalten von Lespieau<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Brom auf Dibromallylmethyläther; und 2. der von Hill und seinen Schülern<sup>3)</sup> ziemlich eingehend untersuchte Mononitro-Malonaldehyd  $\text{COH.C:(NO.OH).COH}$ , der aus Mucobromsäure bei der Behandlung mit Alkalinitriten ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1697 [1885].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 133, 538; Bull. Soc. chim. 25, 1062; Chem. Centralbl. 1901, II. 1044.

<sup>3)</sup> Hill und Sanger, diese Berichte 15, 1906 [1882]; Hill und Torray, ebendasselbst 28, 2597 [1895] und Amer. Chem. Journ. 22, 89; Hill und Hale, Amer. Chem. Journ. 29, 253.

steht. Ueber den Malonaldehyd selbst aber scheinen noch keine Angaben vorzuliegen, und da er nun durch die obigen Reactionen ziemlich leicht zugänglich geworden ist, gedenke ich sein Verhalten nach verschiedenen Richtungen etwas näher zu untersuchen.

Das im Vorigen berührte  $\beta$ -Aethoxy-Acroleïnacetal kann noch auf einem anderen Wege gewonnen werden. Aus Acroleïndibromid haben E. Fischer und Giebe<sup>1)</sup> ein Aethoxybrompropionaldehydacetal erhalten, von dem sie dabingestellt lassen, ob es die Formel  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  oder  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  besitzt. Diesen Körper hat Hr. Ruder auf meine Veranlassung mit alkoholischem Kali behandelt und festgestellt, dass aus ihm dasselbe  $\beta$ -Aethoxyacroleïnacetal gebildet wird wie aus dem Propargylacetal durch Anlagerung von Alkohol. Dem Fischer-Giebischen Acetal muss demnach die erste der beiden vorigen Formeln zuerkannt werden.

## II. Phenylpropargylaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{COH}$ .

Ueber die Darstellung dieses Körpers aus Zimmtaldehyd durch successive Umwandlung desselben in Monobromzimmtaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CHO}$ , Monobromzimmtaldehydacetal,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Phenylpropargylaldehydacetal,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , und schliessliche Zerlegung des Letzteren mit verdünnten Mineral-säuren ist schon früher<sup>2)</sup> berichtet worden. Die Ausbeute an Phenylpropargylaldehyd (freiem) war hierbei eine sehr gute und stellte sich bei einer Bereitung in grösserem Maassstabe auf 72.5 pCt. des angewandten Zimmtaldehyds oder 73.6 pCt. der Theorie.

Eine zweite Bildungsweise des Aldehyds — aus Phenylacetylenatrium und Ameisensäureester — haben inzwischen Moureu und Delange<sup>3)</sup> kennen gelehrt. Die schwierigere Beschaffung des Ausgangsmaterials und die geringe Ausbeute (nur 11 pCt. der Theorie) lassen indessen diese Reaction für die Darstellung des Körpers wenig geeignet erscheinen.

Derivate des Aldehyds sind in grosser Zahl von den HHrn. Driessen, Weigand und Lieske<sup>4)</sup> dargestellt worden und sollen in einer späteren Abhandlung zusammen beschrieben werden. Hier, in dieser vorläufigen Mittheilung, beschränke ich mich auf die Erwähnung einiger Reactionen, welche durch die Umlagerungen, die bei ihnen statthaben, von Interesse sind.

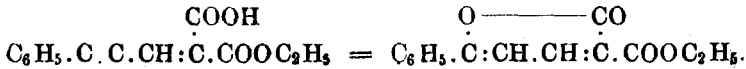
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 3056 [1897].

<sup>2)</sup> Claisen, diese Berichte 29, 2933 [1896]; 31, 1017, 1022 [1898].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. 25, 708 und 27, 375.

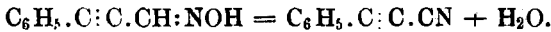
<sup>4)</sup> Vergl. deren Dissertationen, Kiel 1898, 1902 und 1903.

Mit Malonsäureester verbindet sich der Aldehyd nach bekanntem Schema zu dem öligen Phenylpropargylyden-Malonsäureester,  $C_6H_5.C:C.CH:C(COOC_2H_5)_2$ . Wird dieser Körper einige Zeit mit Schwefelsäure erwärmt, so wandelt sich die intermediär entstehende Estersäure durch einen inneren Additionsprocess in den isomeren (4)-Phenyl- $\alpha$ -Pyron-(1)-carbonsäureester (kryst., Schmp. 107—108°) um:

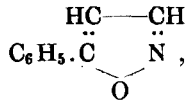


Eine besonders grosse Mannigfaltigkeit in seinen Umformungen bietet das krystallinische, bei 108° schmelzende Oxim des Phenylpropargylaldehyds,  $C_6H_5.C:C.CH:NOH$ .

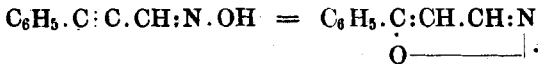
Mit Essigsäureanhydrid behandelt, verliert dasselbe in normaler Weise ein Molekül Wasser und bildet das bei 38—40° schmelzende Nitril der Phenylpropiolsäure<sup>1)</sup>:



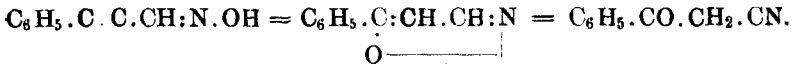
In kaltem Wasser suspendirt und mit einem Tropfen Alkali versetzt, geht das Oxim fast augenblicklich in das isomere  $\alpha$ -Phenylisoxazol



über:



Löst man endlich das Oxim in alkoholischem Natriumäthylat, so geht — ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur und in kürzester Zeit — die Isomerisation noch einen Schritt weiter: das zweifellos zwischenentstehende  $\alpha$ -Phenylisoxazol wandelt sich in das isomere Cyanacetophenon um. Es sind also zwei Umlagerungen, die hier unmittelbar aufeinander folgen:

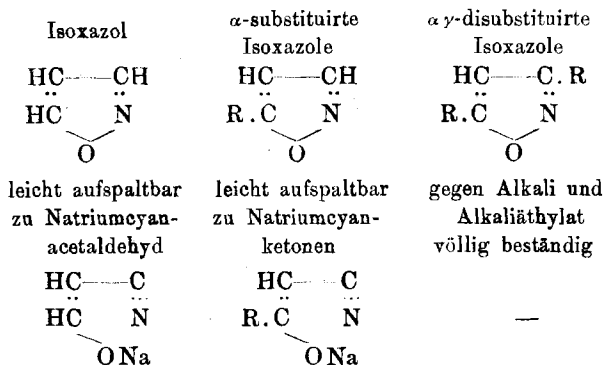


Der zweite Schritt in der vorerwähnten Reaction, die Umwandlung des  $\alpha$ -Phenylisoxazols durch Natriumäthylat (oder alkoholisches Alkali) in Natrium-Cyanacetophenon, ist schon früher von Claisen

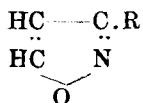
<sup>1)</sup> Inzwischen auch erhalten von Moureu und Delange durch Einwirkung von Cyangas auf Phenylacetylnatrium (Bull. Soc. chim. 25, 99).



und Stock<sup>1)</sup> beobachtet worden. Ein analoges Verhalten wurde später für das  $\alpha$ -Methylisoxazol<sup>2)</sup> festgestellt; man kann wohl annehmen, dass alle Isoxazole mit besetzter  $\alpha$ -, aber unbesetzter  $\gamma$ -Stellung durch alkalische Agentien zu den isomeren Cyanketonen aufgespalten werden. Von dem Grundkörper, dem einfachen Isoxazol,  $C_3H_3NO$ , ist in dem ersten Theile dieser Abhandlung gezeigt worden, dass es im Contact mit Alkali oder Alkaliäthylat äusserst leicht in Cyanacetaldehyd übergeht. In scharfem Gegensatz zu den vorherigen Körpern sind die zugleich in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung alkylierten oder arylirten Isoxazole gegen Alkalien durchaus beständig und werden selbst bei hoher Temperatur davon nicht angegriffen:

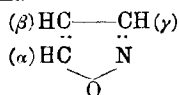


Bei dieser Sachlage war es von Interesse, die Einwirkung von Alkalien oder Alkaliäthylaten auf solche Isoxazole zu untersuchen, bei denen — umgekehrt wie bei den mono- $\alpha$ -substituirten — die  $\alpha$ -Stellung frei, dagegen die  $\gamma$ -Stellung besetzt ist:



Die Bildung eines Cyanaldehyds oder Cyanketons ist in diesem Falle ausgeschlossen; die Reaction, falls eine solche überhaupt eintrat, musste also einen anderen Weg nehmen.

<sup>1)</sup> Claisen und Stock, diese Berichte 24, 135 [1891]; Claisen, ebendasselbst 24, 3904 [1891]. Die Bezeichnung der Plätze im Obigen entspricht dem früher gebrauchten Schema



<sup>2)</sup> Claisen, diese Berichte 25, 1787 [1892].

