

## A n h a n g.

Über eine Verbindung von Strontiumoxyd mit Eisen-  
oxyd (von H. Borck).

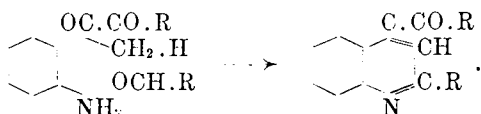
Suspendiert man in einer konzentrierten Strontiumhydroxyd-  
lösung frisch gefälltes Eisenhydroxyd und erwärmt einige Zeit auf  
dem Wasserbade, so fällt ein weiß bis schwach gelblichbraun gefärbter  
Niederschlag aus. Dieser besteht aus einer wasserhaltigen Verbind-  
ung von wechselnder Zusammensetzung, 1—2 SrO auf 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Gegen reines Wasser ist diese Verbindung ziemlich beständig, kohlen-  
säurehaltiges Wasser sowie Säuren zersetzen sie sofort unter Bildung  
von Strontiumsalzen, Eisenhydroxyd bezw. Ferrisalzen. Beim Er-  
hitzen tritt Zersetzung ein unter Wasserabgabe und Braunfärbung.  
Bei Temperaturen über 300° wird dann weiterhin unter Sauerstoff-  
aufnahme Eisensuperoxyd-Strontiumoxyd, SrO, FeO<sub>2</sub>, gebildet.

**620. W. Borsche und J. Camper Titsingh:**  
**Über die Kondensation von *o*-Diketonen mit Aldehyden und**  
**primären aromatischen Aminen.**

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1909.)

Die Studien über die Döbnersche Cinchoninsäure-Synthese, von  
denen der eine von uns in dieser Zeitschrift wiederholt<sup>1)</sup> berichtet  
hat, waren, wie gelegentlich erwähnt wurde, dadurch veranlaßt, daß  
es uns nicht gelang, *o*-Diketone der allgemeinen Formel R.CO.CO.CH<sub>2</sub>  
durch Kombination mit Aldehyden und primären aromatischen Aminen  
folgendermaßen in  $\alpha$ -substituierte Cinchoninsäure-Ketone zu verwandeln:

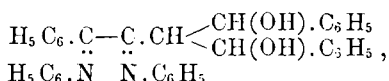


Wir hofften nämlich, so die Ursache unseres Mißerfolges aufzufindig  
machen zu können und dann vielleicht doch noch durch entsprechende Ab-  
änderung der Versuchsbedingungen zum Ziele zu kommen. Ersteres ist  
uns auch bis zu einem gewissen Grade gelungen. Wir haben ermittelt, daß  
die Cinchoninsäure-Synthese nur bei der Brenztraubensäure selbst einiger-  
maßen glatt verläuft, dagegen bei ihren Monosubstitutionsprodukten in  
vielen Fällen ausbleibt. Wenn aber schon der Ersatz eines für den  
Mechanismus der Synthese scheinbar unwesentlichen Wasserstoffatoms

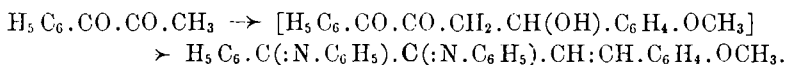
<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **42**, 4072 [1909].

durch einen Substituenten genügte, um den Übergang der Brenztraubensäure in Cinchoninsäuren so sehr zu erschweren, war, wie wir uns sagen mußten, die Aussicht, von den *o*-Diketonen aus — die zwar der Brenztraubensäure ähnlich konstituiert sind, aber doch einer ganz anderen Körperklasse angehören —, zu Cinchoninsäure-Ketonen gelangen zu können, äußerst gering. Wir haben darum unsere Versuche in dieser Richtung vorläufig eingestellt und wollen im Folgenden nur kurz ihre bisherigen Ergebnisse publizieren.

Wir ließen die Reaktion zwischen *o*-Diketonen, Aldehyden und Aminen im allgemeinen unter genau denselben Bedingungen vor sich gehen, unter denen sich die Bildung der Cinchoninsäuren aus Brenztraubensäure vollzieht. Es tritt dann zunächst Aldol-Kondensation zwischen Diketon und Aldehyd ein, deren Produkt, allerdings aus einem Molekül Diketon und zwei Molekülen Aldehyd entstanden, sich auch in einem Fall, bei der Einwirkung von Benzaldehyd und Anilin auf Acetylbenzoyl, in Form seines Dianils,



isolieren ließ. In der Regel aber verlieren die Aldole sogleich ein Molekül Wasser und verwandeln sich in ungesättigte Verbindungen, deren Carbonylgruppen dann noch mit den Amidogruppen des anwesenden Amins zu reagieren scheinen:



Wenigstens haben die schwer löslichen Niederschläge, die sich schließlich aus dem Reaktionsgemisch abscheiden, die Zusammensetzung solcher Diketon-Dianile. Ob ihre chemische Konstitution dieser Annahme wirklich entspricht, haben wir nicht sicher feststellen können, da sie sich Spaltungsversuchen gegenüber recht widerstandsfähig erwiesen und nur unter Bedingungen angegriffen wurden, unter denen die Bruchstücke sich sogleich weiter veränderten und verharzten.

### Experimentelles.

I. Versuche mit Acetylbenzoyl,  $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3^1$ ),  
 $\alpha, \gamma$ -Diphenyl- $\alpha, \gamma$ -dioxo- $\beta$ -phenylglyoxylpropan-Dianil.  
 $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}[\text{CH(OH)} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$ .

Wenn man eine Lösung von 7.4 g Acetylbenzoyl und 5.3 g Benzaldehyd in 75 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und all-

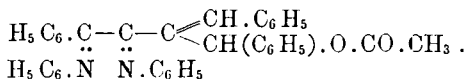
<sup>1)</sup> Dargestellt nach den Angaben von Borsche, diese Berichte 40, 740 1907].

mählich 5 g Anilin in 50 ccm Alkohol hinzufügt, beginnen sich alsbald gelbliche Nadelchen auszuschcheiden. Nach einigen Stunden läßt man erkalten, saugt ab und reinigt durch Krystallisation aus Eisessig. Ausbeute ca. 7 g, Schmp. 176°, Zusammensetzung entsprechend der Formel  $C_{35}H_{30}O_2N_2$ .

0.1224 g Sbst.: 0.3752 g  $CO_2$ , 0.0678 g  $H_2O$ . — 0.1537 g Sbst.: 8.1 ccm N (26°, 748 mm).

$C_{35}H_{30}O_2N_2$ . Ber. C 82.30, H 5.91, N 5.50.  
Gef. » 82.24, » 6.09, » 5.70.

Die Verbindung wurde nach 6-stündigem Erhitzen mit 2-n. Salzsäure (bis auf 150°!) unverändert zurückgewonnen, durch 10-n. Salzsäure unter denselben Bedingungen hingegen völlig verharzt. Als 3 g davon mit 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 21 g Acetanhydrid eine Stunde lang über freier Flamme gekocht wurden, wurde Wasser abgespalten und ein Wasserstoffatom durch Acetyl ersetzt. Das Reaktionsprodukt besaß die Bruttoformel  $C_{37}H_{30}O_2N_2$ , die wahrscheinlich folgendermaßen aufzulösen ist:



0.1620 g Sbst.: 0.4934 g  $CO_2$ , 0.0841 g  $H_2O$ . — 0.1825 g Sbst.: 9.5 ccm N (25°, 743 mm).

$C_{37}H_{30}O_2N_2$ . Ber. C 83.09, H 5.65, N 5.26.  
Gef. » 83.05, » 5.80, » 5.64.

Es ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Essigsäure, krystallisiert in weißen Nadeln und schmilzt bei 273°.

### Salicylaldehyd

lieferte unter den gleichen äußeren Bedingungen mit Acetylbenzoyl und Anilin neben unverändertem Ausgangsmaterial nur harzige Substanzen.

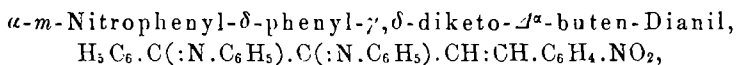
$\alpha$ -p-Methoxyphenyl- $\delta$ -phenyl- $\gamma$ , $\delta$ -diketo- $\omega$ -buten-Dianil,  
 $H_5C_6 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ ,

entsteht, wenn man 3 g Acetylbenzoyl mit 2.7 g Anisaldehyd und 1.9 g Anilin in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur reagieren läßt. Es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 153°.

0.1303 g Sbst.: 0.3992 g  $CO_2$ , 0.0722 g  $H_2O$ .

$C_{29}H_{24}ON_2$ . Ber. C 83.59, H 5.81.  
Gef. » 83.54, » 6.20.

*m*-Nitrobenzaldehyd endlich lieferte unter denselben Bedingungen



das aus Eisessig in bräunlich gelben, bei 181° schmelzenden Nadeln herauskommt.

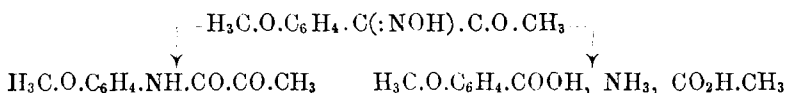
0.1702 g Sbst.: 0.4583 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O. — 0.1590 g Sbst.: 14 ccm N (25°, 752 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 77.90, H 4.92, N 9.76.  
Gef. » 77.75, » 5.16, » 9.66.

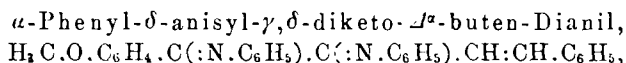
Versuche, Acetylbenzoyl und Benzaldehyd mit *m*-Nitroanilin zu kondensieren, blieben dagegen ohne Erfolg.

II. Versuche mit Acetyl-*p*-anisoyl, H<sub>3</sub>C.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.CO.CH<sub>3</sub>.

Das erforderliche Acetyl-*p*-anisoyl wurde nach den früheren Angaben des einen von uns<sup>1)</sup> durch Spaltung seines Monoxims mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Dabei erhielten wir neben dem Diketon als Produkte Beckmannscher Umlagerungen einerseits das früher bereits beschriebene Brenztraubensäure-*p*-anisidid, andererseits nicht unerhebliche Mengen Anissäure, die beim Umkrystallisieren des Diketons aus Ligroin zurückblieb und durch ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften leicht identifiziert werden konnte:



Acetyl-*p*-anisoyl (3.6 g) vereinigt sich unter den wiederholt angegebenen Bedingungen mit Benzaldehyd (2.2 g) und Anilin (1.9 g) zu



fast farblosen Nadelchen vom Schmp. 203°, die in Alkohol und Essigsäure sich auch beim Erwärmen kaum lösen und deswegen für die Analyse nur durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurden.

0.1430 g Sbst.: 0.4388 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O. — 0.3142 g Sbst.: 17.9 ccm N (6°, 754 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 83.61, H 5.81, N 6.74.  
Gef. » 83.69, » 6.13, » 6.85.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 742 [1907].

Ersetzt man das Anilin bei der Reaktion durch *p*-Anisidin, so erhält man das entsprechende

$\alpha$ -Phenyl- $\delta$ -anisyl- $\gamma, \delta$ -diketo- $\beta$ -buten-Dianisil,  
das aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 158° krystallisiert.

III. Diacetyl, Benzaldehyd und Anilin: Dicinnamoyl-dianil,  
 $\text{H}_5\text{C}_6\text{.CH:CH.C(:N.C}_6\text{H}_5\text{).C(:N.C}_6\text{H}_5\text{).CII:CH.C}_6\text{H}_5\text{.}$

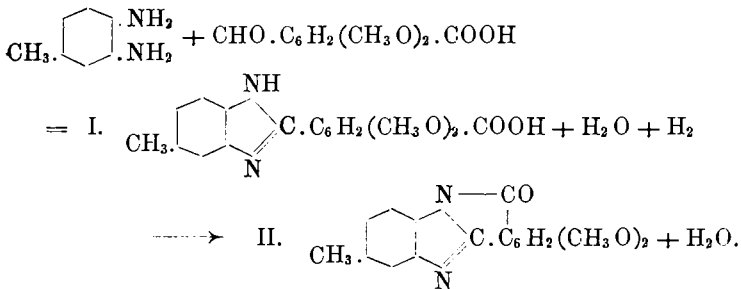
Wenn man Diacetyl (4.3 g) mit Benzaldehyd (10.6 g) und Anilin (9.3 g) in alkoholischer Lösung zu kondensieren versucht, so resultiert nur ein zähes dunkles Harz. Löst man jedoch die Komponenten in Eisessig (ca. 150 ccm) und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich allmählich ein gelbes Krystallpulver aus, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen in Betracht kommenden Solvenzien für die Analyse nur durch Auskochen mit Aceton gereinigt werden konnte. Es schmolz bei 270° und war der Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2$  entsprechend zusammengesetzt.

0.2000 g Sbst.: 0.6365 g  $\text{CO}_2$ , 0.1014 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1680 g Sbst.: 10.5 ccm N (23°, 748 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2$ . Ber. C 87.31, H 5.80, N 6.89.  
Gef. » 86.78, » 5.67, » 6.81.

**621. H. Rupe und K. G. Thiess: Über Benzoylen-benzimidazol.**  
(Eingeg. am 18. Oktober 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

In den Jahren 1888 und 1891 veröffentlichte Bistrzycki<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Kondensation von Phthalaldehydsäuren mit *o*-Diaminen. Durch Einwirkung von Opiansäure auf Toluylendiamin wurde in eigentümlicher Reaktion die Säure (I) erhalten, mit Essigsäureanhydrid lieferte diese unter Wasserabspaltung die in gelben Nadeln krystallisierende Substanz (II):



<sup>1)</sup> Bistrzycki, diese Berichte **21**, 2523 [1888]; **24**, 627 [1891].