

99. J. Kondakow: Bemerkung zu der Abhandlung von H. Staudinger, O. Göhring und M. Schöller: Ketene, XXV: »Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Diphenylketen«.

(Eingegangen am 10. Februar 1914.)

Die Verfasser der oben angeführten Abhandlung behaupten, daß »die Anlagerung von Säurehaloiden an Äthylen-Bindungen bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist«¹⁾.

Eine solche Behauptung trifft nicht zu, da von mir schon längst Synthesen beschrieben worden sind, die auf Anlagerung von Alkylchloriden und organischen Säuren, ebenso wie Anhydriden und Haloidanhydriden derselben, an verschiedene ungesättigte Verbindungen im allgemeinen und an Kohlenwasserstoffe mit einer Äthylen-Bindung im besonderen in Gegenwart von Zinkchlorid basieren.

Die Beschreibung dieser Synthesen kann man nicht nur in den Original-Abhandlungen und chemischen Enzyklopädiën, sondern auch in Referaten²⁾ und in den verbreitetsten Handbüchern über organische Chemie, wie z. B. P. Jacobson - R. Stelzner³⁾, Lassar-Cohn⁴⁾, V. v. Richter⁵⁾ und andren finden.

Durch die vor kurzem erschienenen Untersuchungen von Krapiw⁶⁾ und Darzens⁷⁾ ist festgestellt worden, daß die Haloidverbindungen von Aluminium, Zinn und andren Metallen und Metalloiden ebenfalls analoge Synthesen hervorrufen können.

Jurjew. den 25. Januar 1914.

100. Joh. Schöttle: Über die Einwirkung von Methylamin und Äthylamin auf die Dehydro-benzoylessigsäure.

(Eingegangen am 11. Februar 1914.)

In den früheren Mitteilungen⁸⁾ wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von verschiedenen Aminen auf die Dehydro-benzoylessigsäure schon in der Kälte oder bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade sich die Reaktion in der Art vollzieht, daß die Amine in den Ring der Säure eintreten, wobei sich das Lactam bzw. seine Derivate

¹⁾ B. 47, 40 [1914].

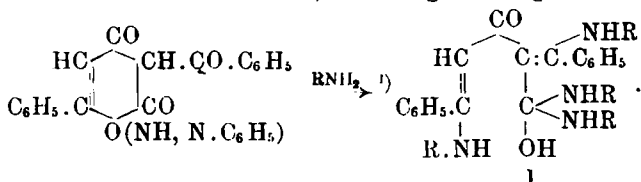
²⁾ J. 1894, 748; 1896, 1400; B. 27, R. 309, [1894]; C. 65 I, 1017 [1894]; 67 II, 354 [1896]. ³⁾ 2. Auflage. Bd. I, 830 [1907].

⁴⁾ 4. Auflage, Spez. Teil, 801 [1907]. ⁵⁾ 11. Auflage, Bd. I, 257 [1909].

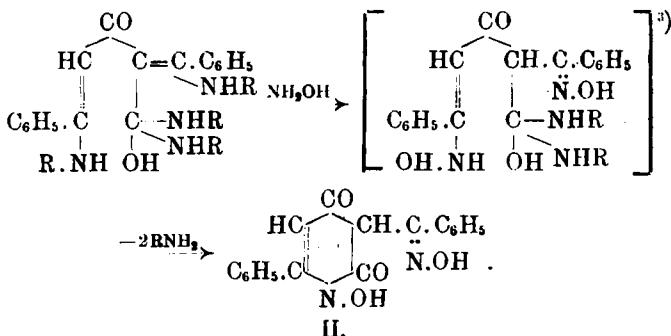
⁶⁾ C. 1910, I, 1335. ⁷⁾ C. 1910, I, 1785.

⁸⁾ B. 44, 2826, 3648 [1911].

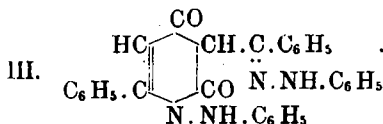
bilden. Bei dem Erwärmen der Dehydro-benzoylessigsäure oder ihres Lactams oder *N*-Phenyl-Lactams im zugeschmolzenen Rohre mit überschüssigem, alkoholischem Methyl- oder Äthylamin auf 130–150°, vollzieht sich die Reaktion anders, nämlich gemäß folgendem Schema:



Diese Struktur konnte dadurch bewiesen werden, daß beim Erwärmen der Verbindungen auf dem Wasserbade mit wäßrig-alkoholischem, salzsaurem Hydroxylamin oder besser beim Einwirken von freiem Hydroxylamin in der Kälte eine Dioxim-Verbindung entsteht, die schon früher auf andrem Wege von mir erhalten wurde²⁾. Diesen Übergang kann man folgendermaßen formulieren:



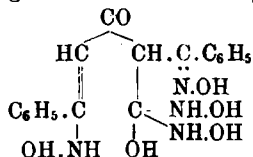
Analog vollzieht sich die Reaktion mit salzsaurem Phenylhydrazin. Man erhält ein Produkt, dem folgende Formel zukommt:



1) R bedeutet CH₃ oder C₂H₅.

2) B. 45, 2340 [1912].

3) Freilich ist die Möglichkeit eines Zwischenproduktes mit der Formel:



nicht ausgeschlossen.

Die Tetraaminderivate (Formel I) wurden mit schwacher Salzsäure und schwachem Ätzkali auf dem Wasserbade erhitzt in der Hoffnung, daß es gelingen würde, die Dehydro-benzoylessigsäure zu gewinnen. Außerdem wurden sie mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt in der Vermutung, das α , α -Diphenyl-pyron — ein Produkt der Isomerisation der Dehydro-benzoylessigsäure — zu erhalten. Allein diese Versuche führten nicht zum Ziele. Beim Erwärmen mit schwacher Salzsäure oder schwachem Ätzkali erhält man teils das unveränderte Produkt, teils werden die Amine abgespalten. Beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr findet ein tiefer Zerfall des Moleküls statt: im Reaktionsgemisch ist es möglich, salzsaure Amine und Benzoessäure zu konstatieren.

Methylamin-Derivat (Formel I).

4 g Dehydro-benzoylessigsäure oder besser ihr Lactam erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr mit 14 g 33-prozentiger alkoholischer Lösung von Methylamin während 3 Stunden bei 135—150°. Danach verdampft man die Lösung auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt eine harzige Masse, welcher heißes Ligroin ein krystallinisches Produkt entzieht, welches nach der zweiten Krystallisation aus Ligroin bei 116—118° schmilzt. Diese Substanz ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Alkohol und Benzol, leicht löslich in warmem Äther, etwas schwieriger in heißem Ligroin; Außerdem löst sie sich beim Erwärmen etwas in Wasser und sehr leicht in Salzsäure. Mit Eisenchlorid gibt sie sogleich eine dunkelblaue Färbung. Die Ausbeute ist gut.

0.1490 g Sbst.: 0.3815 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.1309 g Sbst.: 16.4 cem N (14°, 758 mm).

C₂₂H₂₈O₂N₄. Ber. C 69.42, H 7.4, N 14.7.
Gef. » 69.8, » 7.2, » 14.7.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab Folgendes:

0.1855 g Sbst. in 19.564 g Benzol. Gefrierpunktserniedrigung — 0.128°
C₂₂H₂₈O₂N₄. Ber. M 380.3. Gef. M 370.3.

Der Versuch, ein Acetylderivat dieser Substanz zu gewinnen, ist nicht gelungen.

1 g der Substanz mit dem Schmp. 116—118° wurde zusammengebracht mit überschüssigem, alkoholischem Hydroxylamin (1.7 g). Nach 6—7 Tagen wurde die Lösung zur Trockne verdampft und dann mit heißem Wasser übergossen. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt ein gelblicher Niederschlag aus, welcher nach der Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin bei 151—152°

schmilzt (Formel II). Mit Eisenchlorid gibt er sogleich eine tiefrote Färbung. Die Ausbeute ist sehr gut.

0.2350 g Sbst.: 0.5790 g CO₂, 0.0972 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 9.4 ccm N (12.5°, 750 mm).

C₁₈H₁₄O₄N₂. Ber. C 67.04, H 4.38, N 8.7.

Gef. » 67.20, » 4.6, » 8.8.

Außerdem wurde das Silbersalz dieser Substanz bereitet. Die Analyse zeigte, daß zwei Atome Silber vorhanden sind.

0.1355 g Sbst.: 0.0543 g Ag.

C₁₈H₁₂O₄N₂Ag₂. Ber. Ag 40.2. Gef. Ag 40.1.

1 g der Substanz mit dem Schmp. 116—118° wurde mit 1.5 g salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade während 2¹/₂ Stunden erwärmt. Danach wurde die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heißem Wasser übergossen. Der hinterbleibende Teil schmilzt nach der Krystallisation aus Ligroin bei 137—138° (Formel III). Aus Ligroin erhält man diese Substanz in Form von bräunlich-gelben kleinen Drusen. Sie löst sich sehr leicht in kaltem Chloroform, Benzol und in warmem Äther und Alkohol. In warmem Ligroin ist sie etwas schwieriger löslich. In Wasser löst sie sich nicht, löst sich aber allmählich in wäßrigem Ätzkali. Beim Auflösen in alkoholischem Ätzkali gibt sie eine rötliche Farbe. Eisenchlorid gibt eine unbestimmte Färbung. Die Ausbeute ist sehr gut.

0.1242 g Sbst.: 0.3484 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1193 g Sbst.: 12.5 ccm N (11°, 746 mm).

C₃₀H₂₄N₄O₂. Ber. C 76.2, H 5.1, N 11.86.

Gef. » 76.5, » 5.3, » 12.2.

Diese Substanz wurde auf dem Wasserbade mit schwachem, alkoholischem Ätzkali erwärmt oder mit schwacher Salzsäure, in der Hoffnung, daß es gelingen würde, auf Kosten des Phenylhydrazin-Restes der Seitenkette einen Pyrazolring zu bilden. In diesem Falle mußte sich eine Substanz bilden, die schon früher von mir auf andrem Wege gewonnen war¹⁾. Der Versuch führte aber nicht zum Ziele: beim Erwärmen mit schwachem Ätzkali wie mit schwacher Salzsäure erhält man das unveränderte Produkt zurück.

Äthylamin-Derivat (Formel I).

4 g Dehydro-benzoylessigsäure oder besser ihr Lactam wird im zugeschmolzenen Rohre mit 14 g 33-proz. alkoholischem Äthylamin während 3 Stdn. auf 135—150° erwärmt. Danach wird die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, der zurückbleibenden Masse entnimmt

¹⁾ B. 45, 2340 [1912].

heißes Ligroin eine krystallinische Substanz, Schmp. 92—94°. Diese Substanz ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol. In heißem Ligroin und Wasser ist sie schwieriger löslich. In Salzsäure ist sie sehr leicht löslich. Mit Eisenchlorid gibt sie sogleich eine dunkle Färbung. Die Ausbeute ist gut.

0.1084 g Sbst.: 0.2850 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.1709 g Sbst.: 19.4 ccm N (18.5°, 768 mm).

C₂₆H₃₆O₂N₄. Ber. C 71.5, H 8.3, N 12.8.
Gef. » 71.7, » 8.6, » 13.6.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab Folgendes:

0.1852 g Sbst. in 17.545 g Benzol. Gefrierpunktserniedrigung 0.117°.
C₂₆H₃₆O₂N₄. Ber. M 436.4. Gef. M 451.0.

Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin gibt diese Substanz dieselben Verbindungen wie das entsprechende Methylamin-Derivat, was bewiesen wurde durch die Übereinstimmung der Schmelzpunkte und durch die Analysenzahlen.

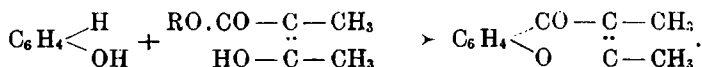
Weitere Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Amine, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erhitzen, sind im Gange.

Odessa, Universität, 26. Januar 1914.

101. H. Simonis und C. B. Alfred Lehmann: Über alkylierte Chromone und ihre Spaltungsprodukte.

(Eingegangen am 13. Februar 1914.)

Vor kurzem beschrieb der eine von uns in Gemeinschaft mit Ernst Petschek eine neue Chromon-Synthese¹⁾ fußend auf der Vereinigung von Phenolen und β -Ketonsäureestern mit Hilfe von Phosphorsäureanhydrid als kondensierendes Agens. So bildet sich beispielsweise aus Methyl-acetessigester und Phenol das 1.2-Dimethyl-chromon²⁾ vom Schmp. 97°.



¹⁾ B. 46, 2014 [1913].

²⁾ Bezifferung der Chromone: 