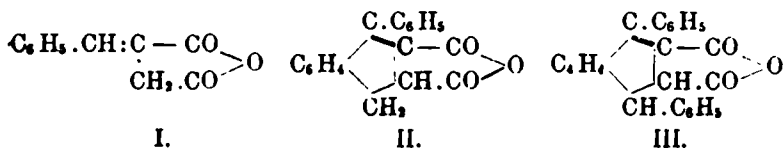


210. W. Dieckmann: Farbreaktionen bei der Hydrolyse von Säureanhydriden.

{Mitt. aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.}
(Eingegangen am 1. April 1914.)

Wie Stobbe vor einigen Jahren in einer Abhandlung gleichen Titels¹⁾ mitgeteilt hat, treten bei der Hydrolyse mancher Dicarbonsäureanhydride durch Alkali unbeständige, oft sehr intensive Färbungen auf. Das Auftreten ähnlicher Färbungen bei der Hydrolyse des Glutaconsäure-anhydrids²⁾ und Homophthalsäure-anhydrids³⁾ und die Feststellung, daß diese auf der Bildung farbiger Salze dieser Anhydride resp. der ihnen entsprechenden Enolformen beruhen, führen zu der Annahme, daß die von Stobbe beobachteten Farbreaktionen in analoger Weise auf Bildung solcher Anhydridsalze zurückzuführen sind. Eine Prüfung derjenigen Anhydride, die nach Stobbe bei der Hydrolyse charakteristische Färbungen zeigen, ergibt nun, daß in ihnen allen, z. B. dem Phenyl-itaconsäure-anhydrid (I) im 4-Phenyl-1.2-dihydro-naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid (II) und 1.4-Diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid (III):



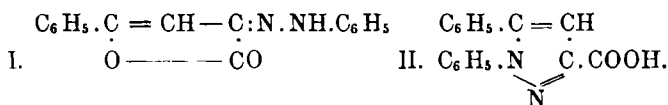
eine CH_2 - resp. CH -Gruppe enthalten ist, die zwischen den reaktivierenden Gruppen $\text{C} : \text{C}$ und $\text{C} : \text{O}$ steht. Die reaktivierende Wirkung dieser Gruppen zeigt sich beim Phenyl-itaconsäureester darin, daß er ähnlich dem Homophthalsäureester in alkoholischer Lösung durch Zusatz von Natriumalkoholat deutlich gelb gefärbt wird und sich unter der Einwirkung von Natriumalkoholat leicht mit Benzaldehyd zu Dibenzalbernsteinsäure kondensiert⁴⁾.

Die bei der Homophthalsäure und Glutaconsäure gewonnenen Erfahrungen führen zu dem Schluß, daß die Reaktivität der CH_2 - resp. CH -Gruppe und damit auch die Fähigkeit zur Salzbildung durch die mit der Anhydridisierung verbundene Ringschließung weiter erhöht wird. Die geringere Beständigkeit der Salze bei den von Stobbe studierten Anhydriden und ihre leichte Hydrolysierbarkeit findet ihre Erklärung darin, daß die reaktivierende Wirkung der $\text{C} : \text{C}$ -Gruppe

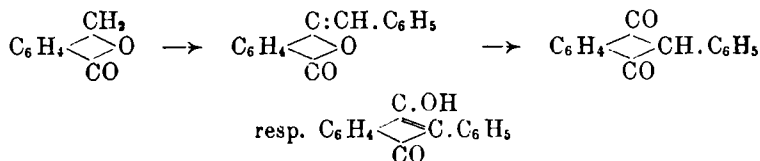
¹⁾ B. 41, 3720 [1908]. ²⁾ Bland und Thorpe, Soc. 101, 863 [1912].

³⁾ Vergl. voranstehende Mitteilung. ⁴⁾ Vergl. Stobbe, B. 37, 2235 [1904].

Bildung farbiger Salze auf die gleichen Faktoren — Reaktivierung der CH_2 -Gruppe durch $\text{C}:\text{C}$ und $\text{C}:\text{O}$ und weitere Erhöhung der Reaktivität durch die cyclische Struktur — zurückführen läßt. Beim Phenyl-crotonlacton tritt die Erhöhung der Reaktivität durch den Ring-schluß darin hervor, daß es im Gegensatz zu den ähnlich konstituierten Verbindungen mit offener Kette — Phenyl-crotonsäureester und β -Benzoyl-propionsäureester — schon in essigsaurer Lösung mit Diazobenzol in glatter Weise koppelt unter Bildung von 2-Keto-4-phenyl-crotronlacton-phenylhydrazon (I), dessen Konstitution sich aus der Überführbarkeit in 1.5-Diphenyl-pyrazol-3-carbonsäure¹⁾ (II) ergibt,



Als Beispiel für die Erhöhung der Reaktivität durch cyclische Struktur sei schließlich noch die Beobachtung erwähnt, daß sich Phthalid mit Benzaldehyd unter der Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat zu kondensieren vermag²⁾, wobei aus dem primär gebildeten Benzal-phthalid durch Umlagerung 2-Phenyl-1.3-diketohydrinden resp. 2-Phenyl-inden-(2)-ol-(3)-on-(1) entsteht³⁾:



Experimentelles.

Phenyl-itaconsäure-anhydrid (aus Phenyl-itaconsäure durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren aus Eisessig leicht rein gewinnbar) zeigt schon auf Zusatz von Alkaliacetat zu seiner alkoholischen oder Aceton-Lösung intensive Gelbfärbung, die besonders in Aceton-Lösung bei Anwendung nicht zu großer Mengen Acetat lange Zeit bestehen bleibt. Mit Alkali ist es nicht als einbasische Säure titrierbar, sondern verbraucht unter Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung und Aufspaltung des Anhydrid-Ringes zwei Moleküle Alkali.

¹⁾ Claisen, B. 20, 2186 [1887].

²⁾ Über Kondensierbarkeit des Phthalids mit Oxalester vergl. W. Wislicenus, A. 246, 342.

³⁾ Vergl. Nathanson, B. 26, 2577 [1893].

Die Kupplung mit Diazobenzol gelingt am besten durch Lösen des Phenyl-itaconsäure-anhydrids in Aceton und Zusatz der mit überschüssigem Alkaliacetat versetzten Diazobenzollösung. Das sich in reichlicher Menge abscheidende Kupplungsprodukt, Benzal-oxal-essigsäureanhydrid-phenylhydrazon, wird durch Umkrystallisieren aus viel Eisessig in gelbroten Krystallen vom Schmp. 193° erhalten.

0.1292 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.1412 g Sbst.: 12.1 ccm N (15°, 714 mm).

C₁₇H₁₂O₃N₂. Ber. C 69.86, H 4.19, N 9.58.
Gef. » 69.83, » 4.21, » 9.42.

Sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, etwas leichter in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

Bei der Titration mit wäßrigem Alkali in alkoholischer Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur nur 1 Mol. Alkali verbraucht. Aus der durch Abdampfen von Alkohol befreiten Lösung fällt Mineralsäure das Benzal-oxal-essigsäure-monoäthylester-phenylhydrazon aus, das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder 50-proz. Essigsäure in schwach gelblichen Blättchen vom Schmp. 177° erhalten wird.

0.1907 g Sbst.: 0.4704 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.1317 g Sbst.: 0.3252 g CO₂, 0.0604 H₂O. — 0.1964 g Sbst.: 14.95 ccm N (19°, 722 mm).

C₁₉H₁₈O₄N₂. Ber. C 67.45, H 5.33, N 8.28.
Gef. » 67.27, 67.19, » 5.55, 5.55, » 8.43.

Titration: 0.1128 g brauchen zur Neutralisation 3.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge. Ber. 3.33 ccm.

Durch Einwirkung überschüssigen Alkalis wird es verseift zum Benzal-oxal-essigsäure-phenylhydrazon, das aus 50-proz. Essigsäure in schwach gelben Krystallen vom Schnp. 179° krystallisiert.

0.1440 g Sbst.: 0.3460 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1316 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 727 mm).

C₁₇H₁₄O₄N₂. Ber. C 65.81, H 4.52, N 9.03.
Gef. » 65.53, » 4.55, » 8.95.

Titration: 0.1509 g brauchen zur Neutralisation 9.7 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (ber. 9.73 ccm).

Die Säure bleibt beim Kochen mit Alkali unverändert und wird nicht in ein Pyrazolon-Derivat übergeführt. Auch beim Kochen mit Eisessig wird sie nur sehr langsam angegriffen und ist auf diese Weise nicht in das entsprechende Phenyl-pyrazolin-Derivat überführbar.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sie das rote Anhydrid (Benzal-oxal-essigsäureanhydrid-phenylhydrazon (vom Schmp. 193°) zurück.

0.1504 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.0566 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₃N₂. Ber. C 69.86, H 4.19.

Gef. » 69.67, » 4.21.

Phenyl-crotonlacton kuppelt mit Diazobenzol momentan und glatt, wenn die Lösung des Lactons in Aceton unter Eiskühlung mit der berechneten Menge salzsaurer Diazolösung und darauf mit überschüssigem Alkaliacetat versetzt wird. Das sogleich ausfallende Kupplungsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus viel heißem Eisessig in orangegefärbten Nadelchen vom Schmp. 227° erhalten. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv rotvioletter Farbe.

0.1260 g Sbst.: 0.3372 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 13.8 ccm N (15°, 716 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₂. Ber. C 72.73, H 4.55, N 10.60.

Gef. » 72.99, » 4.54, » 10.58.

Beim Übergießen mit alkoholischem Alkali geht es mit gelber Farbe in Lösung, und aus der Lösung scheidet sich beim Ansäuern 1.5-Diphenyl-pyrazol-3-carbonsäure ab, die aus dem Kupplungsprodukt glatter noch durch längeres Erwärmen mit Eisessig-Salzsäure erhalten wird und die von Claisen¹⁾ angegebenen Eigenschaften (Schmp. 185°) zeigt.

0.1040 g Sbst.: 10 ccm N (19°, 717 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₂. Ber. N 10.60. Gef. N 10.61.

Kondensation von Phthalid mit Benzaldehyd. Eine Lösung molekularer Mengen von Phthalid und Benzaldehyd in absolutem Alkohol nimmt nach Zusatz von Natriumalkoholat (1 Mol.) beim Erwärmen eine sich allmählich vertiefende Rotfärbung an. Die nach etwa halbstündigem Kochen erhaltene tiefrote Lösung scheidet nach Abdampfen des Alkohols, Aufnehmen in Wasser und Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials durch Ausäthern beim Ansäuern mit Mineralsäure 2-Phenyl-1.3-diketo-hydrinden²⁾, Schmp. 146°, in freilich mäßiger Ausbeute aus.

0.2300 g Sbst.: 0.6738 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₂. Ber. C 81.08, H 4.53.

Gef. » 81.08, » 4.54.

Verschiedene Versuche, Phthalid und Benzaldehyd in gleicher Weise zu Benzal-phthalid zu kondensieren, wie nach Perkin und Robinson³⁾ die analoge Kondensation von Mekonin und Kotarnin

¹⁾ B. 20, 2186 [1887].

²⁾ Nathanson, B. 26, 2577 [1893].

³⁾ Soc. 99, 775 [1911].

zum Narkotin gelingt, blieben auch bei Zusatz von Kaliumcarbonat oder organischen Basen als Kondensationsmittel erfolglos.

Hrn. Dr. W. Meiser, A. Süsser und J. Bayer spreche ich für die mir bei diesen Versuchen geleistete eifrige Mitarbeit meinen besten Dank aus.

211. F. Wolfheim:

Über β -Phenyl- β -chlor-äthylamin, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1914.)

Im Hinblick auf die große Reaktionsfähigkeit, welche die halogenisierten Fettamine, speziell das leicht zugängliche Bromäthylamin, nach den Untersuchungen S. Gabriels aufweisen, schien es von Interesse, zum Vergleich auch arylierte Derivate der Halogenäthylamine zu studieren. Als einfachster Repräsentant dieser Reihe kam zunächst das β -Phenyl- β -chlor-äthylamin in Betracht. An seinem Beispiel ließ sich zeigen, daß die Reaktionen im wesentlichen analog wie bei den rein aliphatischen Aminen verlaufen.

Für die Gewinnung derartiger halogenisierter Amine kennt man verschiedene Wege¹⁾. Im vorliegenden Falle machte ich mit Erfolg von der Methode Gebrauch, in dem entsprechenden Oxyamin das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen.

Das betreffende Oxyamin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, ist bereits in der Patentliteratur beschrieben; man kann es durch Reduktion des Benzaldehyd-cyanhydrins gewinnen und in das chlorierte Amin überführen. Gleichfalls bekannt sind die Acylderivate²⁾ des Oxyamins, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R$, die man durch Reduktion der entsprechenden Acylamino-acetophenone, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R$, erhält³⁾; auch in diesen acylierten Oxyaminen gelang es mir, $\cdot OH$ durch Cl zu ersetzen, so daß es also nur noch der Abspaltung des Acyls $\cdot CO \cdot R$ bedurfte, um zu dem gewünschten Phenyl-chlor-äthylamin zu gelangen. Es zeigte sich hier jedoch, daß die Spaltung der Acetyl-

¹⁾ Gabriel, B. **21**, 567 [1888]; **25**, 421 [1892]; **27**, 3502 [1894]; **32**, 967 [1899]; v. Braun, B. **38**, 2341 [1905]; **39**, 4116 [1906]; **46**, 281 [1913].

²⁾ K. W. Rosenmund, der kürzlich (B. **46**, 1045 [1913]) versuchte, auf andrem Wege zum Phenyl-oxäthylamin zu gelangen, konnte es, wie schon Kolshorn (B. **37**, 2483 [1904]), nur in Form des Benzoylderivates fassen.

³⁾ A. Pictet und A. Gams, B. **43**, 2388 ff. [1910].