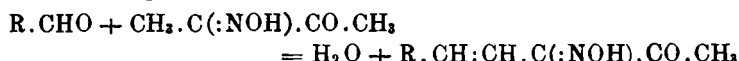


106. Otto Diels und Donald Riley: Über den Reaktionsverlauf zwischen aromatischen Aldehyden und Diacetylmonoxim bei Gegenwart von starker Salzsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Mai 1915.)

Vor einiger Zeit¹⁾ ist gezeigt worden, daß sich Benzaldehyd und Furfurol bei Gegenwart von starken Alkalien mit Diacetylmonoxim zu Oximen ungesättigter 1,2-Diketone:

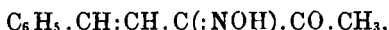


kondensieren lassen.

Anisaldehyd verhält sich merkwürdigerweise ganz anders. Er tritt unter denselben Bedingungen nicht in Reaktion, dagegen gelingt eine Kondensation, wenn man als Kondensationsmittel konzentrierte Salzsäure verwendet.

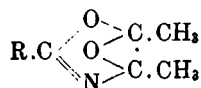
Freilich verläuft dann die Reaktion nicht in demselben Sinne und führt unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser zu einer Verbindung von völlig anderem Charakter.

Auch Benzaldehyd und Diacetylmonoxim liefern unter diesen Bedingungen — d. h. bei Verwendung starker Salzsäure — nicht Benzal-diacetylmonoxim:



sondern eine Verbindung, die zweifellos dem gleichen Typus entspricht wie die aus Anisaldehyd.

Die eingehende Untersuchung dieser Substanzen hat mit ziemlicher Sicherheit ergeben, daß sie Vertreter einer neuen, in nahem Zusammenhang zu den Oxazolen stehenden Körperklasse sind. Legt man ihrer Struktur das Formelbild:



zugrunde, so läßt sich ihr Verhalten und die z. T. eigenartigen Umsetzungen zwanglos deuten.

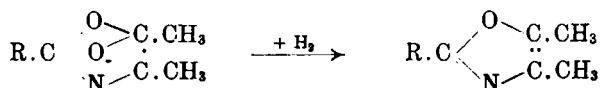
Im Gegensatz zu den oben erwähnten Substanzen vom Typus des Benzal-diacetylmonoxims:



die einen sehr stark sauren Charakter besitzen, sind es ausgesprochene, wenn auch schwache Basen, deren gut krystallisierende Salze bereits von Wasser hydrolytisch gespalten werden.

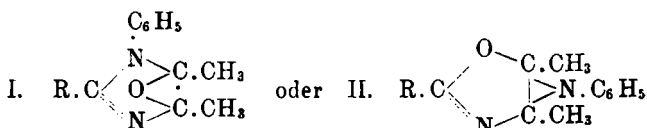
¹⁾ B. 46, 1862 [1913].

Bei der Reduktion — mit Zinkstaub in wäßriger Lösung — tritt 1 Atom Sauerstoff aus und man erhält stabile destillierbare, höchst krystallisationsfähige Verbindungen von schwach basischen Eigenschaften, die sich wie Oxazole verhalten. Es dürfte sich hierbei um folgenden Übergang handeln:



Eigenartig verläuft die Einwirkung von Phenylisocyanat.

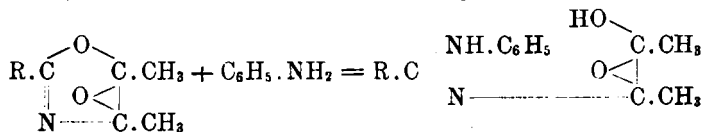
Sie führt unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu einem Produkte, für welches folgende beiden Formeln:



zur Wahl stehen.

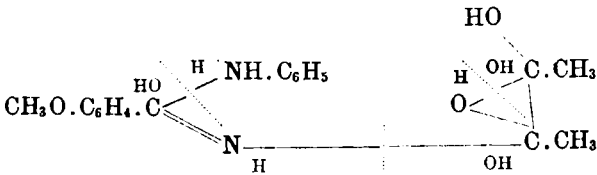
Wir glauben die zweite bevorzugen zu müssen; denn während sich einerseits die fragliche Verbindung mit Zinkstaub und Wasser nicht reduzieren läßt, reagiert andererseits das eben erwähnte Reduktionsprodukt nicht mit Phenylisocyanat. Beide Tatsachen führen zu demselben Schluß, daß das bei der Reduktion verschwindende Sauerstoffatom dasselbe ist, welches an dem Eingriff des Phenylisocyanats beteiligt ist.

Anilin bewirkt eine tiefgreifende Umwandlung. Zwar besitzen die Umwandlungsprodukte mit dieser Base die Zusammensetzung einfacher Additionsverbindungen, allein sie zeichnen sich im Gegensatz zu den höchst beständigen Ausgangssubstanzen durch große Zersetzlichkeit aus und man wird ungezwungen zu der Annahme geführt, daß mit der Aufnahme des Anilins eine Ringsprengung verbunden ist, wahrscheinlich folgendermaßen:

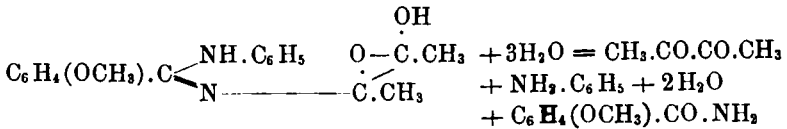


Diesem Strukturbilde entsprechend werden die Anilide bereits von den verdünntesten Säuren unter Abspaltung der berechneten Menge Diacetyl zerlegt. Bewirkt man diesen Zerfall durch Oxalsäure, so lassen sich neben dem Diketon Oxalate unbeständiger Amidine isolieren, die bei der vorsichtigen Behandlung mit Alkalien in Oxalsäure, Anilin und die zu erwartenden Säureamide zerfallen. Das Anilid aus dem Kondensationsprodukt mit Anisaldehyd

liefert demnach beim Erwärmen mit Oxalsäure nach folgendem Spaltungsverlauf:



Diacetyl, Anilin und Anissäure-amid:



Nach dem Ergebnis dieser Untersuchung darf die Struktur der aus aromatischen Aldehyden und Diacetyl-monoxim unter der Wirkung starker Salzsäure entstehenden Kondensationsprodukte als ziemlich sicher bewiesen gelten und es soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$.

(Aus Anisaldehyd und Diacetyl-monoxim.)

50 g Diacetyl-monoxim werden mit einem Gemisch von 50 g Anisaldehyd und 100 ccm konzentrierter Salzsäure (37%) 20 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierbei geht das Oxim im Verlauf von einer Stunde mit brauner Farbe in Lösung und nach 2—3 Stunden beginnt die Abscheidung einer feinkörnig-kristallinischen, weißen Substanz, die nach etwa 15—20 Stunden beendet ist. Man filtriert alsdann die dunkle, grünbraune Flüssigkeit durch Glaswolle, nimmt die auf dem Filter zurückbleibenden Krystalle in einer Mischung von 1 l Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure auf, filtriert abermals und fügt zu der Mutterlauge Kalilauge hinzu. Die hierbei sich abscheidende Base bildet sehr lange, farblose, dünne Nadeln und ist nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser vollständig rein. Sie schmilzt dann zwischen 72—80°. Wird sie aber 12 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, so entweicht 1 Molekül Wasser und die Substanz wird so lichtempfindlich, daß sie im Dunkeln aufbewahrt werden muß. Sie schmilzt in diesem Zustande bei 140—141°. Zur Analyse wurden Proben verwendet, von denen die eine (I) aus Wasser, die andere (II) aus Pyridin umkrystallisiert worden war.

I. 0.1560 g Sbst.: 0.3754 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 8.4 ccm N (16°, 763 mm) — II. 0.1559 g Sbst.: 0.3776 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — 0.1646 g Sbst.: 9.4 ccm N (17.5°, 745 mm).

C₁₂H₁₃O₃N. Ber. C 65.7, H 5.9, N 6.4.
Gef. » 65.6, 66.0, » 5.9, 6.2, » 6.5, 6.5.

Die Verbindung läßt sich aus den üblichen Lösungsmitteln umkrystallisieren, nur von Äther und Petroläther wird sie sehr schwer aufgenommen. Sie ist bereits in der Kälte leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin, Toluol, Xylol und Essigester. Sie ist sehr beständig gegen Alkalien und bildet schön krystallisierende Salze mit Säuren, die indessen bereits durch Wasser hydrolytisch gespalten werden.

Entstehung der Verbindung C₁₈H₁₈O₂N₂ bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf den Körper C₁₂H₁₃O₃N.

9 g des Kondensationsprodukts C₁₂H₁₃O₃N werden in 250 ccm absolutem Äther suspendiert, mit 7 g Phenylisocyanat versetzt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit 3 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierbei geht das Ausgangsmaterial unter Gasentwicklung allmählich in Lösung; aber bevor dieser Punkt erreicht ist, beginnt bereits die Abscheidung eines neuen, weißen, krystallinischen Körpers. Sie wird durch mehrstündiges Kühlen der Reaktionsmasse durch eine Kältemischung befördert. Dann wird die ätherische Mutterlauge (A) abgesaugt, die Krystallmasse zweimal mit Äther nachgewaschen, mit 25 ccm Chloroform bei Zimmertemperatur ausgelaugt, vom Rückstand abfiltriert und die Chloroformlösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Der hierbei verbleibende Rückstand wird nochmals mit 5 ccm Chloroform ausgezogen, klar filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedunstet und die schließlich resultierende Substanz zweimal aus Alkohol, einmal aus Essigester und einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an diesem ganz reinen Produkte ist gering. Sie beträgt nur 0.4 g. Die Verbindung schmilzt bei 164—165°. Zur Analyse wurde sie bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1488 g Sbst.: 0.3990 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 754 mm).

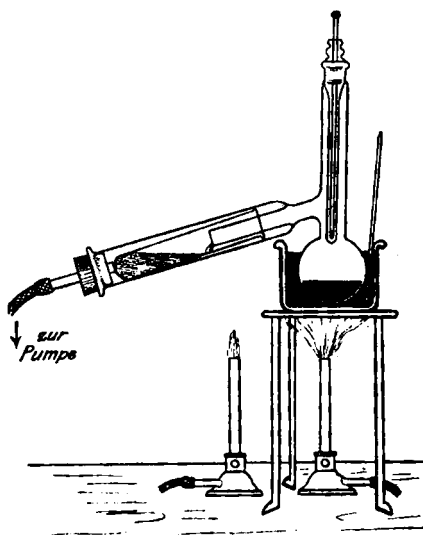
C₁₈H₁₈O₂N₂. Ber. C 73.5, H 6.1, N 9.5.
Gef. » 73.1, 73.3, » 6.0, 6.2, » 9.5.

Die Substanz ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Benzol und Essigester, schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther. Sie ist stärker basisch als das Kondensationsprodukt C₁₂H₁₃O₃N.

Die ursprüngliche ätherische Mutterlauge (A) hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur einen Rückstand, der aus der eben beschriebenen Verbindung, Diphenyl-harnstoff und einem gelben, stark nach Isonitril riechenden Öl besteht. Zur Gewinnung des letzteren wird der Rückstand zweimal mit Äther aufgenommen, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. 2.5 ccm des hinterbleibenden, gelben Öls werden in 12 ccm warmer, 50-prozentiger Essigsäure gelöst und die Lösung mit 3 ccm Phenylhydrazin versetzt. Dabei entsteht sofort eine Trübung und alsbald fällt ein gelber, sandiger Niederschlag aus, der sich aus viel Eisessig umkristallisieren läßt und durch Analyse und Mischschmelzpunkt als Diacetyl-osazon vom Schmp. 236° identifiziert werden konnte.

Reduktion des Kondensationsproduktes $C_{17}H_{13}O_3N$ zur Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$.

10 g der Substanz $C_{17}H_{13}O_3N$ werden in 30 ccm heißem Wasser gelöst, 50 g Zinkstaub hinzugefügt und das Gemenge 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Wasser so vollständig wie möglich dekantiert und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Der Zinkschlamm wird gleichfalls vier- oder fünfmal mit Äther extrahiert, die ätherischen Auszüge vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand bildet ein schnell erstarrendes Öl, das sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren läßt.



Wegen seiner hohen Krystallisationsfähigkeit wurde bestehend abgebildeter Apparat zur Fraktionierung angewendet, der sich vortrefflich bewährt hat und dessen Einrichtung ohne weiteres aus der Zeichnung ersichtlich ist.

Der Siedepunkt des Reduktionsprodukts liegt unter 11 mm bei 175°. Die Ausbeute ist ausgezeichnet und beträgt nach einmaligem Fraktionieren 8.5 g. Zur Analyse wurde die mittlere Fraktion noch zweimal aus wenig heißem Acetonitril umkristallisiert.

0.1234 g Sbst.: 0.3206 g CO_2 , 0.0708 g H_2O . — 0.1275 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. C 70.90, H 6.4, N 6.9.
Gef. » 70.85, » 6.4, » 7.1.

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt.

0.2344 g Sbst. in 17.68 g Benzol: 0.33° Erniedrigung. — 0.2970 g Sbst. in 17.68 g Benzol: 0.417° Erniedrigung.

$C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. M 203. Gef. M 201, 202.

Die Verbindung schmilzt bei 71—72°.

Sie ist mit Wasserdampf flüchtig und läßt sich aus Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff umkrystallisieren, wobei häufig Präparate mit nicht ganz scharfem Schmelzpunkt erhalten werden. Sie ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Benzol. Als Base bildet sie mit Mineralsäuren schön krystallisierende Salze, die aber durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Mit Ammoniak, Anilin oder Phenylhydrazin reagiert sie nicht, dagegen wird sie in der Wärme sehr leicht von verdünnter Salpetersäure angegriffen und tiefgreifend verändert: Werden 10 g in einem Fraktionierkolben mit 150 ccm 9-proz. Salpetersäure vorsichtig erwärmt, so verwandelt sich die Base zunächst in das Nitrat, das teilweise auskrystallisiert und bei steigender Temperatur entsteht eine klare Lösung. Alsbald aber tritt unter Gelbfärbung des Reaktionsgemisches eine heftige Reaktion ein und die Flüssigkeit bleibt in starkem Sieden, auch nachdem die Heizquelle entfernt ist. Dabei destilliert ein Gemisch von Wasser, Diacetyl und Methyl- oder Äthylnitrit über. Nach Beendigung der heftigen Reaktion erhitzt man vorsichtig weiter, bis sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt. Sie erstarrt dann beim Abkühlen zu schönen, weißen Krystallen von Anissäure, deren Menge nahezu der theoretischen entspricht. Wird die Mutterlauge davon alkalisch gemacht, so scheidet sich eine sehr kleine Menge einer krystallinischen Substanz aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 164—165° schmilzt, aber aus Materialmangel nicht näher untersucht werden konnte.

Anilid $C_{13}H_{20}O_3N_2$.

10 g des ursprünglichen Kondensationsprodukts werden mit 4 g Anilin verrieben und 6 Stunden auf 100° erwärmt. Wird alsdann die zähflüssige, rote Flüssigkeit mit 10 ccm 50-proz. Essigsäure verührt, so verwandelt sie sich sofort in eine grauviolette Krystallmasse, die filtriert, mit 50-proz. Essigsäure gewaschen, auf Ton abgepreßt und zur völligen Reinigung zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

0.1464 g Sbst.: 0.3740 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 745 mm).

C₁₈H₂₀O₂N₂. Ber. C 69.30, H 6.20, N 9.0.
Gef. » 69.61, » 6.32, » 9.0.

Der Schmelzpunkt des Anilids liegt bei 164°.

Durch Behandlung mit Säuren wird es in Diacetyl, Anilin, Ammoniak und Anissäure gespalten.

Spaltung des Anilids mit Oxalsäure in Diacetyl und ein Oxalat, das mit Alkalien in Oxalsäure, Anilin und Anissäureamid zerlegt wird.

4 g des Anilids werden mit 80 ccm 5-proz. wäßriger Oxalsäure gekocht, bis der Geruch nach Diacetyl — das quantitativ abgespalten wird — verschwunden ist. Beim Abkühlen scheiden sich dann langsam große, farblose Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 157° schmelzen. Zur Analyse wurde eine Probe (I) im Vakuum bei Zimmertemperatur und eine zweite (II) im Vakuum bei 139° getrocknet.

I. 0.1483 g Sbst.: 0.3006 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 741 mm). — II. 0.1093 g Sbst.: 0.2208 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.0669 g Sbst.: 0.443 ccm N (15°, 757 mm, 50-proz. KOH).

C₁₆H₁₆O₂N₂ + 2H₂O. Ber. C 54.54, H 5.7, N 7.9.
Gef. » 55.20, 55.10, » 5.1, 5.2, » 7.0, 7.4.

0.2080 g Sbst.: 0.0328 g CaO.

C₁₆H₁₆O₂N₂ + 2H₂O. Ber. (COOH)₂ 25.57. Gef. (COOH)₂ 25.36.

1 g des Oxalats wird mit 10 ccm Natriumbicarbonatlösung schnell verrieben und filtriert. Das Gemisch riecht augenblicklich stark nach Anilin. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt, zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1210 g Sbst.: 0.2806 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1127 g Sbst.: 8.9 ccm N (18°, 767 mm).

C₈H₉O₂N. Ber. C 63.5, H 6.0, N 9.2.
Gef. » 63.3, » 6.0, » 9.2.

Dieses Ergebnis und der Mischschmelzpunkt beweisen die Identität der Substanz mit Anisamid. Wird die alkalische Mutterlauge davon der Wasserdampfdestillation unterworfen, so erhält man ein Destillat, in dem sich Anilin nach den üblichen Methoden nachweisen läßt.

Verbindung C₁₁H₁₁O₂N.

(Aus Diacetyl-monoxim und Benzaldehyd.)

12 g Diacetyl-monoxim werden mit 15 g Benzaldehyd und 25 ccm 37-proz. Salzsäure bis zur Lösung geschüttelt und danach noch 5 Stun-

den bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Man versetzt dann die dunkelbraune Flüssigkeit zunächst mit 100 ccm Wasser, schüttelt sie zweimal mit Äther aus, um den unverbrauchten Benzaldehyd zu entfernen und fügt dann überschüssige Kalilauge hinzu, wobei sofort eine weiße, krystallinische Substanz ausfällt, die aus heißem Wasser in schönen, langen Nadeln (etwa 19 g) auskrystallisiert. Diese enthalten Krystallwasser, das aber bereits an der Luft entweicht, und hierbei wird die Verbindung genau so lichtempfindlich, wie das oben beschriebene Anisylderivat. Zur Analyse wurde sie zweimal aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1497 g Sbst.: 0.3841 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 9.65 ccm N (15°, 750 mm).

C₁₁H₁₁O₂N. Ber. C 69.8, H 5.8, N 7.4.

Gef. » 69.9, » 6.0, » 7.3.

Die krystallwasserhaltige Verbindung schmilzt unscharf zwischen 58—62°, die wasserfreie Substanz bei 100—101°. Sie ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nur von Äther, Petroläther und kaltem Wasser wird sie schwer aufgenommen. Sie bildet mit Mineralsäuren gut krystallisierende Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

Reduktion des Kondensationsproduktes C₁₁H₁₁O₂N zur Verbindung C₁₁H₁₁ON.

10 g der soeben beschriebenen Base werden in 15 ccm heißem Wasser gelöst, 50 g Zinkstaub hinzugefügt und das Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Wasser möglichst vollständig dekantiert und zweimal ausgeäthert. Der Zinkschlamm wird gleichfalls vier- oder fünfmal mit Äther ausgezogen, die ätherischen Auszüge vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingedampft. Das hinterbleibende farblose Öl besitzt einen kümmelartigen Geruch und erstarrt beim Reiben zu einer festen Krystallmasse, die sich unter 11 mm Druck bei 147° unzersetzt destillieren läßt. Zur völligen Reinigung wurde die Substanz sorgfältig fraktioniert, die mittlere Fraktion nochmals fraktioniert und hiervon die Mittelportion zur Analyse verwendet.

0.1526 g Sbst.: 0.4287 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — 0.1668 g Sbst.: 12.0 ccm N (15°, 748 mm).

C₁₁H₁₁ON. Ber. C 76.3, H 6.3, N 8.1.

Gef. » 76.6, » 6.5, » 8.3.

Die Base schmilzt nicht sehr scharf zwischen 50—55°. Sie läßt sich mit Wasserdampf destillieren, ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Benzol, leicht löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln und bildet gut krystallisierende Salze mit Säuren, die gegen Wasser nicht beständig sind.

Anilid $C_{17}H_{18}O_2N_2$.

10 g des Kondensationsprodukts $C_{11}H_{11}O_2N$ werden mit 4 g Anilin vermischt und 4 Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt. Die dunkelrote Flüssigkeit wird dann mit 10 ccm 50-proz. Essigsäure angerieben, wobei sie sich sofort in einen Krystallbrei verwandelt, der abgeseugt, mehrmals mit 50-proz. Essigsäure gewaschen und zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1360 g Sbst.: 0.3595 g CO_2 , 0.0800 g H_2O . — 0.1500 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 763 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 72.4, H 6.4, N 10.0.

Gef. > 72.1, > 6.5, > 10.3.

Der Schmelzpunkt des Anilids liegt bei 150°.

Spaltung des Anilids mit Oxalsäure.

4 g des Anilids werden mit 80 ccm einer 5-proz. Oxalsäurelösung so lange gekocht, bis der Geruch nach Diacetyl verschwunden ist. Beim Abkühlen der Flüssigkeit fallen hellgrau gefärbte Blättchen einer Substanz aus, die als Oxalat einer wenig beständigen Base zu betrachten ist und nicht unzersetzt umkrystallisiert werden kann. Zur Zersetzung des Salzes verreibt man 1 g davon in der Kälte mit 10 ccm einer Natriumbicarbonatlösung, wobei sofort der Geruch nach Anilin auftritt und sich eine krystallinische Substanz ausscheidet. Diese wird abfiltriert, gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Sie schmilzt dann bei 129° und ist identisch mit Benzamid. Aus der Mutterlauge davon läßt sich durch Wasserdampfdestillation das Anilin gewinnen.