

Zusammentreffen, daß fast zu gleicher Zeit die Entdeckung gemacht wurde, daß die beiden wichtigsten Nährstoffe der Pflanzen, die Kohlensäure bezw. ihre Salze und die Alkalinitrate, durch Peroxyd-Sauerstoff reduziert werden können.

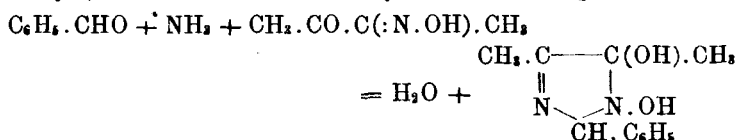
Strahlen-Forschungsinstitut am Eppendorfer Krankenhaus, Hamburg.

7. Otto Diels und Carry Salomon: Über Dioxy-dihydroglyoxaline und ihre Verwandlung in Glyoxaline. (II. Mitteilung.)

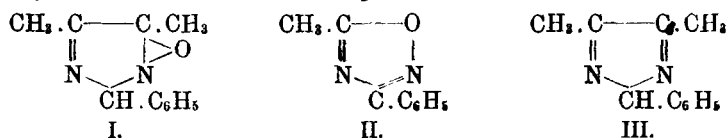
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. September 1918.)

Unter den Glyoxalin-Synthesen nimmt wohl diejenige aus 1.2-Diketonen, Aldehyden und Ammoniak wegen ihrer Einfachheit die wichtigste Stelle ein. Werden hierbei die 1.2-Diketone durch ihre Monoxime ersetzt, so verläuft, wie kürzlich gezeigt werden konnte¹⁾, die Reaktion anders und führt glatt zu dem neuen Typus der Dioxy-dihydroglyoxaline. Dieser Vorgang spielt sich z. B. zwischen Benzaldehyd, Ammoniak und Diacetyl-monoxim folgendermaßen ab:



Für die hierbei entstehende Verbindung und ihre Analogen ist nun sehr charakteristisch ihr Verhalten beim Erhitzen. Sie verlieren dabei sämtlich 1 Molekül Wasser und gehen in Substanzen über, die, wie man annehmen muß, ein extranuclear brückenartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten. Dem eben erwähnten Produkt aus Benzaldehyd ist nach der Wasserabspaltung die Struktur I beizulegen.



Entspricht das ganze Verhalten der fraglichen Substanz diesem Typus, so konnte bereits in der vorhergehenden Mitteilung²⁾ noch ein weiteres gewichtiges Argument für seine Richtigkeit in der oxydativen Spaltung beigebracht werden. Dabei wird nämlich in guter

¹⁾ B. 51, 965 [1918].

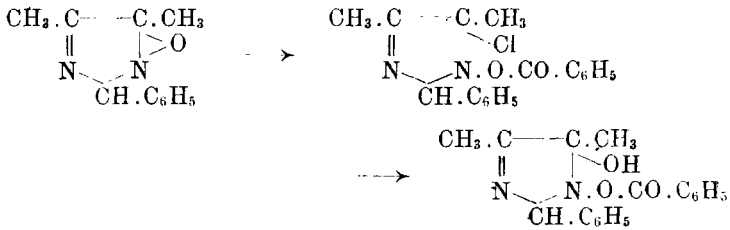
²⁾ loc. cit.

Ausbeute eine Verbindung gebildet, die schon früher von F. Tiemann und Krüger¹⁾ auf ganz anderem Wege dargestellt worden ist und zweifellos die Formel eines 5-Methyl-3-phenyl-1.2.4-oxdiazols (II.) besitzt.

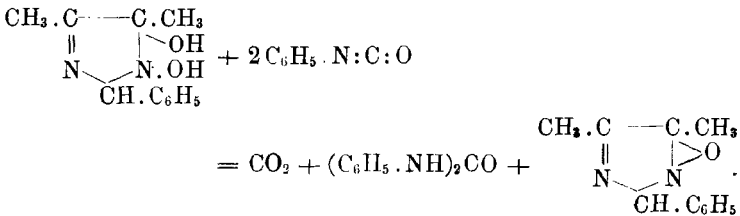
Immerhin erschien es trotz dieses Befundes wünschenswert, die neuen Dioxy-dihydroglyoxaline und ihre Wasser-Abspaltungsprodukte noch eingehender zu charakterisieren und insbesondere für die Richtigkeit der Strukturformel ihrer Wasser-Abspaltungsprodukte einen einwandfreien Beweis zu erbringen.

Hierzu wurde zunächst das Verhalten der wasserfreien Verbindungen gegen Säurechloride, wie Acetylchlorid und Benzoylchlorid, geprüft.

Dabei zeigte sich, daß diese augenblicklich unter lebhafter Einwirkung zu schön krystallisierenden Chloriden von Acylverbindungen addiert werden, die mit Wasser hydrolytische Spaltung erleiden:



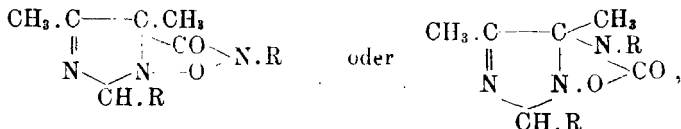
Interessant ist der Verlauf der Einwirkung von Isocyanäsurestern. Sie wirken zunächst wasserentziehend auf die Dioxy-dihydroglyoxaline, und es bilden sich die wasserfreien Substanzen, z. B.:



Diese vermögen dann aber nochmals mit dem Isocyanat zu reagieren, wobei in allen untersuchten Fällen unter Addition der Komponenten wohl charakterisierte, krystallinische Produkte von verschiedenem Beständigkeitsgrade entstehen. Vermutlich wird bei dieser Anlagerung der labile Dreiring zunächst geöffnet und dann unter Ein-

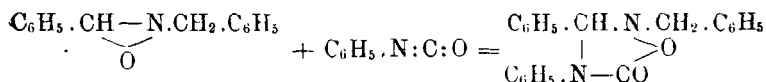
¹⁾ B. 17, 1696 [1884]; 18, 1083 [1885]; 22, 2413 [1889].

Agierung des Cyanatmoleküls wieder geschlossen. Hierbei sind zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen:



von denen die zweite aus verschiedenen Gründen wahrscheinlicher ist.

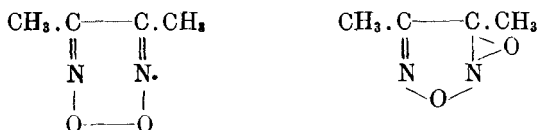
Sie würde einen Parallelismus herstellen mit dem Reaktionsverlauf zwischen *N*-Benzyl-benzaldoxim und Phenylisocyanat, der nach der Untersuchung E. Beckmanns¹⁾ folgendermaßen zu interpretieren ist:



Auch diese Vorgänge stimmen demnach mit der gewählten Strukturformel vollkommen überein. Der denkbar einfachste und einwandfreie Beweis für ihre Richtigkeit hat sich schließlich durch die Beobachtung erbringen lassen, daß die wasserfreien Verbindungen sich durch Behandlung mit Äthylamin bei höherer Temperatur oder besonders glatt mit Phenylhydrazin zu Glyoxalinen reduzieren lassen.

So entsteht aus der Verbindung I leicht und in ausgezeichneter Ausbeute Dimethyl-phenyl-glyoxalin (III), das schon früher von G. H. Wadsworth²⁾ nach der bekannten Methode aus Diacetyl, Benzaldehyd und Ammoniak dargestellt worden ist.

Auf ähnliche Weise, nämlich durch Reduktion mit Phosphor-pentachlorid, haben früher H. Wieland und Semper³⁾ den Nachweis geführt, daß die lange bekannten sogenannten »Glyoxim-peroxyde« eine ganz andere Struktur besitzen, als ihnen bis dahin zugeschrieben war, und daß sie als »Furoxane« aufzufassen sind:



Alte (Glyoximperoxyd-)Formel

Neue (Furoxan-)Formel.

Wenn ja nun auch begrifflicherweise ein weitgehender Parallelismus zwischen Furoxanen und den von uns beschriebenen Wasserabspal-

¹⁾ B. 23, 1633 [1890]. — Vergl. auch H. Goldschmidt. B. 23, 2749 [1890].

²⁾ Soc. 57, 8 [1890],

³⁾ A. 358, 36 [1907].

tungsprodukten der Dioxy-dihydroglyoxaline nicht besteht, so zeigt er sich doch in formaler Beziehung und auch darin, daß die Furoxane bei der Reduktion glatt in Furazane übergehen:



Der extranuclear gebundene Brückensauerstoff wird im einen wie im anderen Falle unter Entstehung von Doppelbindungen durch geeignete Reduktionsmittel leicht entfernt.

Anlagerung von Carboxäthyl-isocyanat an die Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (aus Diacetyl-monoxim, Benzaldehyd und Ammoniak).

Werden 5 g der in der Überschrift genannten Verbindung mit 12 ccm völlig trockenem Benzol übergossen und dann 3.5 g frisch dargestelltes Carboxäthylisocyanat hinzugefügt, so tritt zunächst keine sichtbare Reaktion ein. Wird aber dann ganz vorsichtig erwärmt, so entsteht nach kurzer Zeit eine klare Lösung, und gleichzeitig beginnt als Zeichen eines weitergehenden Zerfalls eine lebhaft Gasentwicklung. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird das Reaktionsgefäß in Eis gut gekühlt, worauf alsbald die Abscheidung einer farblosen Substanz in hübschen, körnigen Krystallen beginnt. Sobald diese beendet und der Geruch nach Carboxäthylisocyanat verschwunden ist, wird rasch abgesaugt, der weiße, krystallinische Niederschlag mehrmals mit trockenem Benzol gewaschen, auf Ton abgepreßt und nach dem Trocknen sofort analysiert. Die Analysenwerte stimmen nur annähernd.

0.1708 g Sbst.: 0.3820 g CO_2 , 0.0954 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 59.41, H 5.61.

Gef. » 61.00, » 6.25.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Verbindung unter Aufblähen und Gasentwicklung bei 80° . Sie ist recht unbeständig. Bereits beim Liegen an der Luft wird sie unter Abgabe von Carboxäthylisocyanat oder dessen Zerfallsprodukten zersetzt. Auch gewisse Lösungsmittel wirken in ähnlicher Weise. So wird sie von Methyl- oder Äthylalkohol unter deutlicher Erwärmung und Entwicklung von Kohlendioxyd aufgenommen. Wird bei der Darstellung des Additionsproduktes nicht, wie soeben angegeben, nach eingetretener Lösung des Ausgangsmaterials sorgfältig gekühlt, so findet unter stürmischer Entwicklung von Kohlendioxyd Zersetzung statt. Wird die Flüssigkeit nach beendeter Gasentwicklung im Vakuum destilliert, so lassen sich nach der Entfernung des Benzols im Destillat kleine

Mengen von Urethan und Benzonitril nachweisen. Die Hauptmenge bleibt im Destillationskolben zurück und bildet ein dunkelbraunes Harz, aus dem sich einheitliche Produkte nicht isolieren ließen.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Verbindungen
 $C_{11}H_{14}O_2N_2$ und $C_{11}H_{13}ON_2$.

Wird eine heiße Lösung von 1 g der Verbindung $C_{11}H_{14}O_2N_2$ in Pyridin mit 1.15 g Phenylisocyanat versetzt, so wird dieses unter lebhafter Entwicklung von Kohlendioxyd angegriffen. Sobald die Reaktion beendet und der Geruch nach Phenylcyanat verschwunden ist, wird die klare Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, worauf sich ein dichter, weißer Niederschlag abscheidet. Er wird abgesaugt, auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Durch seinen Schmelzpunkt, der bei 235° liegt, und seine sonstigen Reaktionen wurde der Körper als Diphenylharnstoff identifiziert. Die Ausbeute beträgt 0.9 g, während von der Theorie 1:15 g gefordert werden.

Ganz anders ist der Reaktionsverlauf mit der wasserfreien Verbindung $C_{11}H_{13}ON_2$: 3 g davon werden mit 8 ccm völlig wasserfreiem Pyridin übergossen und nunmehr vorsichtig erwärmt, bis gerade eben Lösung eingetreten ist. Die Temperatur muß dabei so niedrig wie möglich gehalten, aber so reguliert werden, daß nichts wieder auskrystallisiert. Man vermischt die warme Lösung mit 2.1 g Phenylisocyanat und überläßt sie dann sich selbst. Als bald beginnt die Abscheidung des Additionsproduktes, das langsam in feinen, farblosen Krystallen herauskommt. Es wird abgesaugt, dann der Reihe nach mit trockenem Pyridin, Benzol und Äther gewaschen und zur Analyse im Vakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet.

0.1518 g Sbst.: 0.3895 g CO_2 , 0.0791 g H_2O . — 0.1240 g Sbst.: 15.1 ccm N (17° , 756.4 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 70.34, H 5.57, N 13.68.
 Gef. » 70.00, » 5.83, » 14.10.

Die Verbindung schmilzt bei 140° . Sie ist wesentlich beständiger, als die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene.

Anlagerung von Phenylisocyanat an die Verbindung
 $C_9H_{10}O_2N_2$ (aus Diacetyl-monoxim, Furfurol und Ammoniak).

Unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Darstellung der vorhergehenden Substanz wird eine warme Lösung von 1 g der wasserfreien Verbindung $C_9H_{10}O_2N_2$ in 3 ccm trockenem Pyridin mit 0.7 g Phenylisocyanat zur Reaktion gebracht. Der krystallinische Nieder-

schlag, der sich auch hierbei alsbald abscheidet, wird mit trockenem Pyridin, Benzol und Äther ausgewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1314 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1628 g Sbst.: 20.1 ccm N (19°, 769.9 mm).

C₁₆H₁₅O₃N₃. Ber. C 64.65, H 5.0, N 14.14.
Gef. » 64.35, » 5.4, » 14.43.

Auch diese Substanz zeichnet sich durch verhältnismäßige Beständigkeit aus. Sie läßt sich aus warmem Benzol umkrystallisieren und zeigt einen Schmelzpunkt von 152°.

Anlagerung von Äthylisocyanat an die Verbindung C₁₁H₁₂ON₂.

Eine Suspension von 1 g der trocknen Verbindung C₁₁H₁₂ON₂ in 4 ccm wasserfreiem Benzol wird mit 0.38 g Äthylisocyanat versetzt und vorsichtig bis zur Lösung erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Substanz krystallinisch ab. Sie wird abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1586 g Sbst.: 0.3769 g CO₂, 0.0958 g H₂O. — 0.2082 g Sbst.: 28.9 ccm N (20°, 770 mm).

C₁₄H₁₇O₂N₃. Ber. C 64.82, H 6.55, N 16.21.
Gef. » 64.96, » 6.75, » 16.15.

Die Verbindung ist ziemlich beständig und schmilzt bei 116—118°

Acetylierung der Verbindung C₁₁H₁₂ON₂.

Werden 4 g der Verbindung C₁₁H₁₂ON₂ mit 15 ccm Acetylchlorid übergossen, so löst sie sich zunächst unter Erwärmung auf, aber fast gleichzeitig beginnt die Abscheidung einer neuen Substanz in schönen, farblosen, körnigen Krystallen. Sie wird nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton sofort aus Acetonitril umkrystallisiert, abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1244 g Sbst.: 0.2684 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 760.2 mm). — 0.1572 g Sbst.: 0.0865 g AgCl.

C₁₃H₁₅O₂N₂Cl. Ber. C 58.65, H 5.63, N 10.52, Cl 13.30.
Gef. » 58.84, » 6.04, » 10.75, » 13.61.

Die Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 148° liegt, ist in ganz reinem Zustande ziemlich beständig, während das Rohprodukt unter Wasseranziehung aus der Luft bald zerfließt.

Benzoylierung der Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$.

Werden 2 g der Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ in einer Reibschale mit 1.48 g Benzoylchlorid innig verrieben, so tritt als Zeichen einer stattfindenden Reaktion deutliche Erwärmung auf. Das Reaktionsprodukt wird auf Ton abgepreßt und getrocknet. Zur Analyse wurde es aus siedendem Acetonitril umkrystallisiert, abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1456 g Sbst.: 0.3454 g CO_2 , 0.0694 g H_2O . — 0.1218 g Sbst.: 10 ccm N (24° , 752 mm). — 0.1460 g Sbst.: 0.0624 g AgCl.

$C_{11}H_{12}O_2N_2Cl$. Ber. C 64.56, H 5.38, N 8.86, Cl 11.23.

Gef. » 64.70, » 5.33, » 9.11, » 10.57.

Die Verbindung ist beständig und schmilzt bei 162° .

Einwirkung von wasserfreiem Äthylamin auf die Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$.

a) Bei 100° : Bildung eines Äthylamin-Salzes. 4 g der Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ werden mit 5 ccm wasserfreiem Äthylamin im Einschlußrohr 4 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt eine dicke, rote Flüssigkeit dar, die beim Abkühlen erstarrt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Äthylamins wird die Substanz auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1372 g Sbst.: 0.3292 g CO_2 , 0.0986 g H_2O . — 0.1330 g Sbst.: 21 ccm N (24° , 770 mm).

$C_{13}H_{19}ON_3$. Ber. C 66.91, H 8.21, N 18.02.

Gef. » 65.44, » 8.04, » 17.95.

Die Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 74° liegt, bildet ein gelbliches Pulver, das sich aus keinem der üblichen Lösungsmittel unzersetzt umkrystallisieren läßt.

b) Bei 160° : Bildung von Dimethyl-phenyl-glyoxalin. Werden 10 g der Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 15 ccm Benzol und 5 ccm wasserfreiem Äthylamin im Einschlußrohr 5 Stunden lang auf 160° erhitzt, so ist nach dem Erkalten die Flüssigkeit von einer reichlichen Menge, dicker, körniger, rotbrauner Krystalle durchsetzt, die auf Ton abgepreßt, getrocknet und zerrieben werden. Dieses Rohprodukt, dessen Menge bei Anwendung von 3 Portionen zu je 10 g Substanz 18 g beträgt, bildet ein mehlartiges, hellbraun gefärbtes Pulver. Zur Reinigung wird die Substanz zunächst in das sehr schön krystallisierende Formiat übergeführt. Zu diesem Zweck wird die Gesamtmenge mit etwa 15 ccm starker Ameisensäure übergossen. Sie löst sich hierbei bereits in der Kälte unter Erwärmung zu einer

klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit auf. Wird diese mit viel absolutem Äther verrührt, so scheidet sich eine zunächst schmierige, braune Masse ab, die aber beim Rühren nach ganz kurzer Zeit fest wird und sich in dunkelbraune Krystalle verwandelt. Man überläßt das Reaktionsgemisch einige Stunden bei 0° sich selbst, filtriert dann ab, wäscht den Niederschlag mehrmals mit Äther und löst ihn dann noch ätherfeucht in einer reichlichen Menge eines Gemisches, das aus viel Aceton und wenig Äthylalkohol besteht. Beim Abkühlen scheidet sich das Formiat in noch stark braun gefärbten Krystallen ab. Wird dieses nochmals aus dem gleichen Gemisch von Aceton und Alkohol umgelöst, so hat sich das Aussehen der beim Abkühlen erscheinenden Krystallisation wesentlich verbessert und auch die Farbe der Krystalle hat sich aufgehellt. Nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft beträgt die Menge des Formiats etwa 10 g und es bildet in diesem Zustande bräunliche, silberglänzende, gut ausgebildete Krystallblätter, die nach dem Zerreiben ein schwach isabelfarbiges Pulver vorstellen. Zur Analyse wurde ein Teil der Substanz nochmals aus siedendem Isoamylformiat umgelöst und im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1432 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 15.8 ccm N (23°, 759 mm).

C₁₂H₁₄O₂N₂. Ber. C 64.87, H 6.30, N 12.61.

Gef. » 65.52, » 6.70, » 13.56.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 160—161°, nachdem man schon etwa 5—6° vorher deutliches Sintern beobachtet hat.

Wird das Formiat in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich die freie Base als schwach gelb gefärbte Masse ab. Nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton wird sie zunächst im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wird sie dann am besten in einem siedenden Gemisch von viel Toluol und wenig Methylalkohol gelöst und krystallisiert daraus in schönen, glänzenden, völlig weißen Nadeln. Zur Analyse wurde dieses Präparat nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Benzol im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1262 g Sbst.: 0.3542 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 17.5 ccm N (22°, 757.5 mm).

C₁₁H₁₂N₂. Ber. C 76.74, H 6.97, N 16.28.

Gef. » 76.54, » 7.09, » 16.48.

Die Verbindung schmilzt bei 242° und erwies sich hierdurch, wie auch durch ihre sonstigen Eigenschaften identisch mit dem von G. H. Wadsworth¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Dimethyl-phenylglyoxalin.

¹⁾ loc. cit.

Reduktion der Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ mit Phenylhydrazin zum Dimethyl-phenyl-glyoxalin.

1 g der wasserfreien Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ wird mit 2 g im Vakuum frisch destilliertem Phenylhydrazin etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang vorsichtig auf 200—210° erbitzt. Die Substanz löst sich zunächst mit gelber Farbe, aber bald setzt unter starkem Aufschäumen eine lebhaft Gasentwicklung ein, die nach Ablauf der erwähnten Zeit aufhört. Die noch heiße Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen heißen Benzols vermischt und gibt dann sofort eine Krystallisation, deren Abscheidung durch Kühlen in Eis vervollständigt wird. Sie wird dann abgesaugt, mit Benzol gewaschen und auf Ton abgepreßt. Sie bildet dann ein weißes Krystallpulver, dessen Menge 0.9 g beträgt und dessen Schmelzpunkt nach vorübergehender, allmählicher Bräunung bei 238° liegt. Zur völligen Reinigung wurde die Substanz aus siedendem Toluol umkrystallisiert.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Formiat dargestellt, das, aus Amylformiat umkrystallisiert, schöne, fast weiße, bei 160—161° schmelzende Krystallblättchen bildet. An der Identität mit dem Dimethyl-phenyl glyoxalin ist sonach nicht zu zweifeln.

8. A. Wohl: Bromierung ungesättigter Verbindungen mit N-Brom-acetamid, ein Beitrag zur Lehre vom Verlauf chemischer Vorgänge.

[Mitteilung aus d. Organ. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 19. September 1919.)

Die schon von Kekulé ausgesprochene, in den Arbeiten Michaels seit 1899 mit großem Nachdruck vertretene Auffassung, daß der Substitution vielfach Additionen vorangehen, ist, wie zahlreiche Äußerungen zeigen, im letzten Jahrzehnt zu ziemlich allgemeiner Annahme gelangt. Man hat sich aber bisher wenig mit der Frage beschäftigt, welche Kräfte für das erste Zusammentreffen der Reaktionsteilnehmer zu einem großen Molekül bestimmend sind, und noch weniger ist versucht worden, die Umstände, die als reaktionserschwerend oder reaktionserleichternd empirisch erkannt sind, danach zu sondern und zu ordnen, ob die erschwerende oder erleichternde Wirkung sich auf die erste Anlagerung oder die nachfolgende Umordnung des Gebildes bezieht.

Eine zweite, hierher gehörige Frage ist die nach der Art der Anlagerung, insbesondere danach, ob die einer Dissoziation fähigen