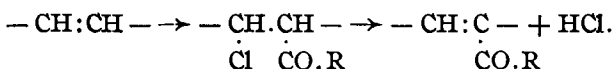


158. Heinrich Wieland und Eugen Dorrer: Die Gattermannsche Aldehyd-Synthese bei Enolen.

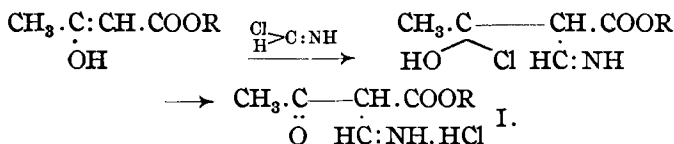
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 20. März 1925.)

Die hier mitzuteilende Untersuchung gehört dem Arbeitsgebiet an, auf dem versucht wird, die Kluft, die bei manchen Reaktionen noch zwischen Benzol- und Fett-Reihe besteht, zu überbrücken. Sie schließt sich also an die Studien über den Nitrierungsvorgang¹⁾ und über die Friedel-Craftssche Reaktion unmittelbar an.

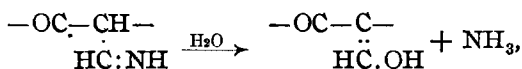
Wieland und Bettag²⁾ haben nachgewiesen, daß Olefine mit Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in der Weise reagieren, daß das Säurechlorid in der Kälte an die Doppelbindung addiert wird, und daß schon bei mäßig erhöhter Temperatur aus dem β -Chlor-keton unter HCl-Abspaltung das ungesättigte Keton entsteht:



Die Parallele zwischen aromatischen und aliphatischen Verbindungen noch mehr zu erweitern, bot sich Gelegenheit beim Studium der Aldehyd-Synthese, die Gattermann bei Phenolen mit Blausäure und HCl-Gas in Gegenwart von AlCl_3 durchgeführt hat. Am Acetessigester zeigte sich zuerst, daß hier eine vollkommene Übereinstimmung herrscht. Obwohl er zu über 90% in der Keto-Form vorliegt, tritt ausschließlich die Enol-Form in Reaktion; die Cyanhydrin-Synthese kommt nicht in nachweisbarem Umfang zustande. Als Reaktionsprodukt wurde in guter Ausbeute der dem Aldimin bei Phenolen entsprechende α -Formimino-acetessigester, und zwar als Chlorhydrat erhalten, der auf diesem Weg bequem zugänglich ist:

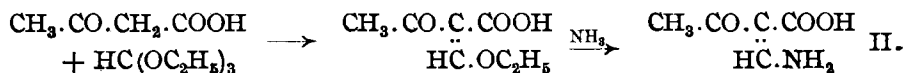


Beim Acetyl-aceton verläuft die Reaktion genau gleichartig. Da die Imino-Gruppe durch Säuren leicht in Oxymethylen und NH_3 zerlegt wird:



so ist das Endergebnis der Synthese dasselbe wie bei den Phenolen: Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Aldehyd- (bzw. tautomere Oxymethylen-) Gruppe.

Die Imine, die wir so auf neuem Wege erhalten, sind von Claisen³⁾ aus den Alkoxy-methylen-Verbindungen durch Einwirkung von Ammoniak dargestellt worden, z. B.:



¹⁾ B. 53, 201 [1920], 54, 1770, 1776 [1921], 55, 2246 [1922].

²⁾ B. 55, 2246 [1922]. ³⁾ A. 297, 29, 65 [1897].

Sie besitzen indessen nicht ausschließlich sauren Charakter, sondern erweisen sich gleichzeitig als Basen, von denen gut krystallisierte Chlorhydrate darstellbar sind. Versuche, die auf Grund der von Claisen bevorzugten Formel II dem Anilin analog gebauten Verbindungen zu diazotieren, verliefen ergebnislos. Wir möchten daher der Imin-Struktur vor der Aminomethylen-Struktur den Vorzug geben. Die Salze mit Basen, vor allem die sehr charakteristischen Kupfersalze, sind zweifellos Enolsalze. Da die freien Iminverbindungen keine Eisenchlorid-Reaktion zeigen, hat man sie wohl als Keton-aldimine $R.CO.CH(R).HC:NH$ aufzufassen.

Formimino-acetessigsäure-äthylester.

Unter völligem Feuchtigkeitsausschluß werden in ein durch Eis gut gekühltes Gemisch von 30 g Acetessigester und 45 ccm Benzol im Verlauf von 15 Min. 30 g fein gepulvertes frisches Aluminiumchlorid eingetragen; dann fügt man 15 ccm wasserfreie Blausäure zu und leitet unter dauernder Eiskühlung einen ziemlich raschen Strom von trockenem Salzsäuregas ein. Nach 2 Stdn. wird die Masse dickflüssig und honiggelb und trennt sich in zwei Schichten. Man setzt das Einleiten von HCl bis zur Sättigung fort, läßt das Reaktionsgemisch noch einige Stunden stehen, gießt dann die leere Benzolschicht ab und zersetzt die harzige Masse vorsichtig mit möglichst wenig Eis. Hierauf neutralisiert man bis zum Verschwinden der Reaktion auf Kongopapier mit gesättigter Sodalösung und schüttelt dann rasch mehrere Male mit Äther aus, ehe es zur Abscheidung der $Al(OH)_3$ -Gallerte kommt.

Aus den mit Natriumsulfat über Nacht getrockneten und vorher eingengten Ätherauszügen wird die Base durch ätherische Salzsäure gefällt; das Chlorhydrat wird gleich zu Anfang durch kurzes Reiben mit dem Glasstab zur Krystallisation gebracht. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab und wäscht mit Äther nach. Ausbeute 20—22 g. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 106° .

Zur Darstellung der freien Base versetzt man die kalt gesättigte wäßrige Lösung des Chlorhydrats unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat und schüttelt mehrmals mit Äther aus. Nach dem Trocknen der Ätherlösung und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt die Formimino-Verbindung als bald erstarrendes Öl; Schmp. $48-49^{\circ}$. Den von Claisen angegebenen Schmp. von 55° haben wir weder durch Destillation der Substanz im Vakuum (Sdp.₁₀ 155°), noch durch mehrfache Krystallisation aus Essigester oder Benzol-Gasolin erreichen können, obwohl unsere Präparate analysenrein waren; wir kamen nicht höher als auf $50-52^{\circ}$.

0.1621 g Sbst. (im Vak. destilliert): 0.3187 g CO_2 , 0.1947 g H_2O . — 4.715 mg, 4.500 mg Sbst.: 9.270 mg, 8.845 mg CO_2 , 2.980 mg, 2.895 mg H_2O . — 0.1053 g: 8.4 ccm N (17° , 749 mm).

$C_7H_{11}O_3N$. Ber. C 53.50, H 7.01, N 8.92.

Gef. „ 53.62, 53.62, 53.60, „ 7.22, 7.07, 7.03, „ 9.23.

Aus der alkoholischen Lösung der Base fällt mit Kupferacetat das krystallisierte amethystfarbene Kupfersalz vom Zersetzungspunkt 197° (nach Claisen $195-198^{\circ}$). Auch sonst decken sich die Eigenschaften unserer Präparate vollkommen mit den von Claisen angegebenen.

Formimino-acetylaceton, $CH_3.CO.CH.CO.CH_3$

HC:NH

Ansatz wie beim Acetessigester. 5 g Acetyl-aceton, 15 ccm Benzol, 7 g $AlCl_3$, 4 ccm Blausäure. Das Aluminiumchlorid muß sehr langsam,

innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde., zugegeben werden, so daß sich keine Salzsäure entwickelt. Die AlCl_3 -Doppelverbindung bildet hier eine harte, braungelbe Schicht. Die Aufarbeitung erfolgt wie beim Acetessigester. Die neutralisierte Lösung muß aber wegen der großen Wasserlöslichkeit des Reaktionsprodukts im Apparat mit Chloroform extrahiert werden. Die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden derben Prismen werden mit Äther von einer anhaftenden braungelben Verunreinigung befreit und sind dann vollkommen rein. Schmp: 144°.

0.1562 g, 3.590 mg, 3.745 mg Sbst.: 0.3259 g, 7.500 mg, 7.815 mg CO_2 , 0.1016 g, 2.290 mg, 2.420 mg H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 56.69, H 7.09.

Gef. „ 56.90, 56.94, 56.91, „ 7.27, 7.13, 7.24.

Die in Wasser leicht, in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Essigester, Petroläther schwer lösliche Substanz zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion. Ihr schön kristallisiertes Kupfersalz schmolz bei 216° (Claisen 218°).

Die beiden Formimino-Verbindungen setzen sich, in salzsaurer wäßriger Lösung mit Nitrit zusammengebracht, in der Kälte nicht mit salpetriger Säure um. Auf Zugabe des ersten Tropfens der Nitritlösung wird noch nach längerem Stehen Jod freigemacht, und für eine Kuppelung mit β -Naphthol findet sich nicht die leiseste Andeutung.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

159. Ludwig Sander: Über „Indin“, Isoindigo, „Hydrindin“ und das innere Anhydrid der α, β -Bis-[*o*-amino-phenyl]-äpfelsäure.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Lausanne.]

(Eingegangen am 17. März 1925.)

In einer gemeinschaftlich mit P. Friedländer veröffentlichten Arbeit¹⁾ konnte ich vor einiger Zeit auf die eigentümlichen Veränderungen hinweisen, die Isoindigo bei der Einwirkung von Alkalien erfährt. Gleichzeitig wurde eine elegante Synthese des Isoindigos mitgeteilt, deren Entdecker B. Homolka ist. Daß die aus dieser Synthese hervorgehende Verbindung in der Tat Isoindigo darstellt, konnte ich durch einen Vergleich mit dem nach einer Synthese von Wahl und Bayard²⁾ aus Oxindol und Isatin erhältlichen Farbstoff beweisen. Die komplizierten Produkte der Einwirkung von Alkali auf die beiden Farbstoffe sind in beiden Fällen die gleichen und entstehen bei Innehaltung gleicher Reaktionsbedingungen in gleicher Ausbeute, womit die Identität der Homolkaschen Verbindung mit Isoindigo unzweifelhaft nachgewiesen ist.

Bei der Durchsicht älterer Arbeiten über Reduktionsprodukte des Isatins stieß ich nun auf eine Arbeit von Laurent³⁾, in der zwei „Indin“ und „Hydrindin“ genannte Verbindungen beschrieben sind, deren Eigenschaften und Bildungsweise den Gedanken nahelegten, daß es sich hier um zwei bereits bekannte Verbindungen handelt, deren Bruttoformeln zwar mit den von Laurent erhaltenen nicht übereinstimmen, was aber bei den damals üblichen primitiven Analysen- und Reinigungsmethoden nicht erstaunlich schien.

¹⁾ B. 57, 648 [1924].

²⁾ C. r. 148, 718.

³⁾ J. pr. [1] 25, 430 [1842].