

169. Siegfried Skraup und Karl Böhm: Zur Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 25. März 1926.)

Zur Orientierung über die Bearbeitungsmöglichkeit einiger der Fragen, welche die mannigfaltigen Umsetzungen reaktionsfähiger Methylengruppen aufwerfen lassen, haben wir die in der Literatur vorhandenen Beobachtungen¹⁾ etwas erweitert und dabei schon einige bemerkenswerte Feststellungen gemacht. Dazu sind ausgewählte Methylenderivate der aromatischen und heterocyclischen Reihe vergleichsweise vier der üblichen Kondensationen (a) mit Benzaldehyd, b) mit *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin²⁾, c) mit Salpetrigsäureester, d) mit Diazoniumsalz unterworfen worden, die Ergebnisse zeigt die folgende Übersicht:

Es reagiert	nach a)	b)	c)	d)
1. Diphenyl-methan, C ₆ H ₅ .CH ₂ .C ₆ H ₅	—	—	—	—
2. α-Benzyl-naphthalin, C ₆ H ₅ .CH ₂ .C ₁₀ H ₇	—	—	—	—
3. Benzyl-resorcin-dimethyläther (III), C ₆ H ₅ .CH ₂ .C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	—	—	—	+
4. 4-Äthyl-resorcin-dimethyläther, CH ₃ .CH ₂ .C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	—	—	—	+ ³⁾
5. <i>p</i> -Nitro-toluol, CH ₃ .C ₆ H ₄ .NO ₂	+	—	+	—
6. 2,4-Dinitro-1-äthyl-benzol, CH ₃ .CH ₂ .C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	—	—	—	—
7. 2,4-Dinitro-toluol, H.CH ₂ .C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂	+	+	—	—
8. Chinaldin (I)	+	—	—	—
9. 9-Äthyl-acridin (II, R = C ₂ H ₅)	—	—	—	—
10. 9-Methyl-acridin (II, R = CH ₃)	+	+	—	—
11. 2-Äthyl-benzoxazol, CH ₃ .CH ₂ .C $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ C ₆ H ₄	—	—	—	—
12. 2-Methyl-benzoxazol, H.CH ₂ .C $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ C ₆ H ₄	+ (?)	—	—	—
13. 2-Benzyl-benzoxazol, C ₆ H ₅ .CH ₂ .C $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ C ₆ H ₄	+	+	+	+
14. 2-Benzyl-benzothiazol, C ₆ H ₅ .CH ₂ .C $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{matrix}$ C ₆ H ₄	+	+	—	—
15. 2-Benzyl-benzimidazol, C ₆ H ₅ .CH ₂ .C $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$ C ₆ H ₄	+	—	—	4)
16. Desoxy-benzoin, C ₆ H ₅ .CH ₂ .CO.C ₆ H ₅	+	+	+	+

Hieraus folgt zunächst, daß in der Leichtigkeit ihres Eintritts die bisher stillschweigend oder auch ganz ausgesprochen⁵⁾ für gleichwertig angesehenen Kondensationen es durchaus nicht sind; die Reaktion mit Benzaldehyd ist offenbar die begünstigste. Sie tritt nämlich immer ein, wenn Nitrosierung oder Einwirkung von Nitroso-dimethylanilin erfolgt (Beispiele 5, 7, 10, 13, 14, 16) und vollzieht sich auch ohne diese (Beispiele 8, 12, 15), während die drei anderen Reaktionen ohne bisher erkennbare Regelmäßigkeit daneben oder auch (Beispiel 3) für sich allein auftreten oder ausbleiben.

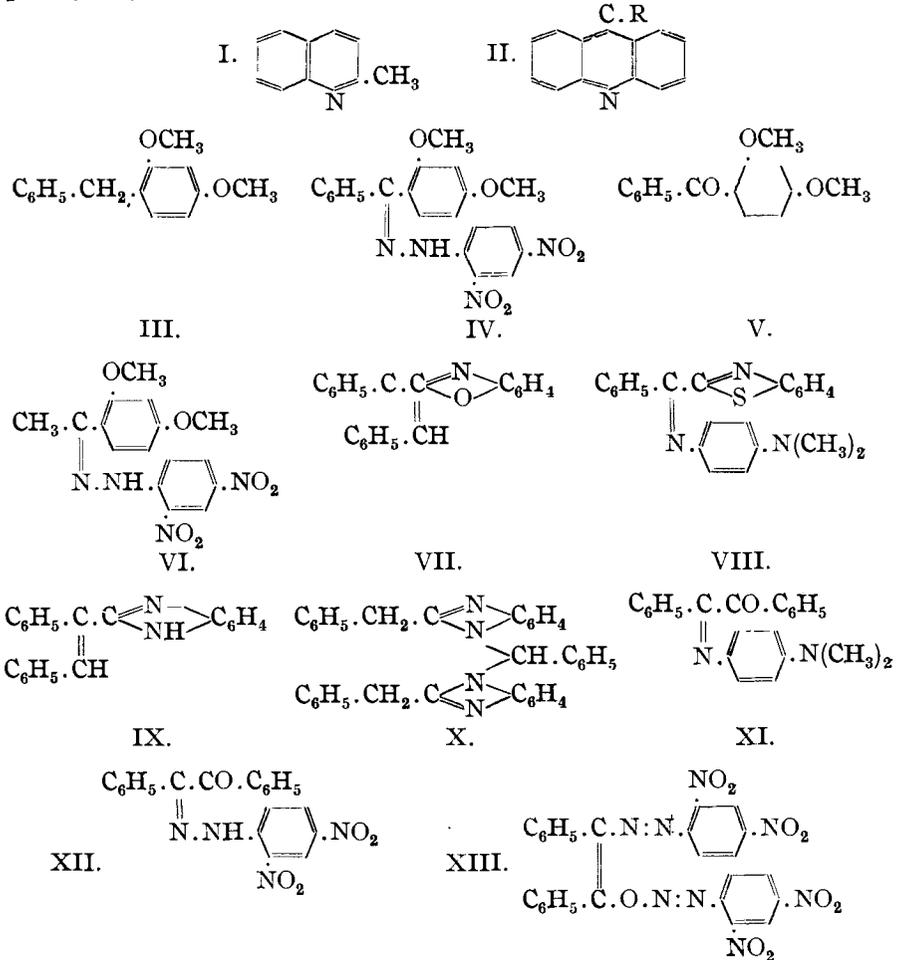
¹⁾ Deren zusammenfassende Besprechung siehe z. B. Henrich, Theorien d. Organ. Chemie, Braunschweig 1924, Kap. V.

²⁾ vergl. B. 35, 1225 [1902]. ³⁾ Kuppelung im Kern! (siehe unten).

⁴⁾ nicht ausgeführt, da allenfalls Diazoamino-Verbindung zu erwarten.

⁵⁾ A. Kaufmann und Vallette, B. 45, 1737 [1912].

Besonderes Interesse beansprucht sodann die Kuppelung des 4-Benzyl-resorcin-dimethyläthers (III) mit der Diazoniumverbindung aus 2,4-Dinitranilin (gewählt nach dem Beispiel von K. H. Meyer⁶⁾): sie führt nämlich zum Eingriff in die aliphatische Seitenkette, eben die Methylengruppe, und damit zur Bildung des 4-Benzoyl-resorcin-dimethyläther-2'.4'-dinitrophenyl-hydrazons (IV), wie durch dessen Spaltung in 4-Benzoyl-resorcin-dimethyläther (V) und 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin bewiesen wird.



Hier liegt also ein erstes Beispiel für einen neuen Kuppelungstyp vor, bei dem eine (nicht tautomerisierbare) aliphatische Gruppe substituiert wird, als dritte Möglichkeit neben den beiden bisher bekannten, der sozusagen indirekten Kuppelung nach Dimroth⁷⁾ über Diazoäther usw. und der primären Addition der Diazokomponente an aktive Doppelbindungen nach K. H. Meyer⁸⁾.

⁶⁾ B. 47, 1741 [1914]. ⁷⁾ B. 41, 4012 [1908], 40, 2404 4460 [1907].

⁸⁾ A. 398, 74 [1913]; B. 47, 1741 [1914], 52, 1468 [1919].

Die so festgestellte Umsetzung des Benzyl-resorcin-dimethyläthers (III) widerlegt zugleich die z. B. von Lapworth⁹⁾ ganz ausgesprochen vertretene Ansicht, daß die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe nur auf der Bildung tautomerer Äthylen-Derivate (Enole, *aci*-Nitroverbindungen usw.) beruhe: Eine notwendige Voraussetzung für die Reaktivität sind solche offenbar nicht, so zweifellos sie eine große Rolle spielen können (s. u.).

Auch die reaktivierenden Nachbargruppen erfahren durch dieses Beispiel eine Erweiterung über den bisherigen Bereich¹⁰⁾ vom „negativen“, ungesättigten, heterocyclischen hinaus zu den auxochrom-substituierten, aromatischen, d. h. überhaupt stark wirksamen, Resten.

Ganz im Sinn der darüber mehrfach angestellten Überlegungen¹¹⁾ reagieren Diphenyl-methan und α -Benzyl-naphthalin noch nicht, wohl aber der Benzyl-resorcin-äther (Beispiele 1–3): Die Wirkungen des außer dem einen Phenyl angewandten Substituenten verhalten sich ja nach Basizitätsbestimmungen der entsprechenden Diphenyl-aryl-carbinole¹²⁾ wie 1:8.8:57.0. Wird im Benzyl-resorcin-dimethyläther das Phenyl des Benzylrestes durch das viel schwächer wirksame Methyl ersetzt (Beispiel 4), so erfolgt an der zu schwach beanspruchten Methylengruppe der Seitenkette keine Kuppelung mehr, der 4-Äthyl-resorcin-dimethyläther kuppelt (im Gegensatz zum Benzyl-„Analogen“) einfach wie Resorcin-dimethyläther¹³⁾ im Kern. Die von Skraup und Freundlich¹⁴⁾ gemessene starke Wirkung des *p*-Nitrophenyls (Basizität des Diphenyl-*p*-nitrophenyl-carbinols = 17.7) ordnet auch die Reaktionsfähigkeit des *p*-Nitro- und erst recht des *o,p*-Dinitro-toluols diesem Gesichtspunkt unter.

Skraup und Moser¹⁵⁾ hatten schon für den Benzoxazol-Rest den Charakter eines stark wirksamen Aryls gezeigt, und die in der Arbeit des ersteren¹⁶⁾ festgestellte Abstufung der drei so nahestehenden Systeme, Benzoxazol (Reaktivität groß) über Benzothiazol zum Benzimidazol (Reaktivität klein), findet sich bei uns bestätigt (Beispiele 13–15): Während 2-Benzyl-benzoxazol alle vier genannten Reaktionen eingeht, kondensiert sich das Thiazol-Derivat nur mit Nitroso-dimethyl-anilin und Benzaldehyd, das Imidazol mit Benzaldehyd allein. Vergleicht man damit die entsprechende Reihe: 9-Methyl-acridin, α -Methyl-chinolin, α -Methyl-pyridin, von denen Picolin und Chinaldin mit Benzaldehyd, Methyl-acridin außerdem mit Nitroso-dimethyl-anilin reagiert, so erscheint die Hoffnung berechtigt, durch die Fortführung solcher Untersuchungen¹⁷⁾ auch die heterocyclischen Reste der Wirkungsreihe der Aryle eingliedern zu können.

Ganz so übersichtlich, als ob nämlich die Reaktionsfähigkeit des Methylens durch stärker wirksame Substituenten einfach gesteigert werde, liegen die Verhältnisse allerdings nicht. Auffallenderweise zeigen sich, anscheinend ganz allgemein, Methylgruppen bei diesen Kondensationen reaktiver als Äthyl. So reagiert 2.4-Dinitro-toluol mit Benzaldehyd und Nitroso-dimethyl-anilin, während 2.4-Dinitro-1-äthyl-benzol schon mit Benzaldehyd keine Kondensation mehr eingeht (Beispiele 6 und 7); ähnlich

⁹⁾ P. Ch. S. 16, 108 (C. 1900, I 1273). ¹⁰⁾ siehe Fußnote 1.

¹¹⁾ siehe besonders B. 57, 1295 [1924]; A. 419, 40ff. [1919] und die dort zitierte Literatur.

¹²⁾ B. 46, 3790 [1913], 55, 1076 [1922]. ¹³⁾ siehe Fußnote 8.

¹⁴⁾ A. 431, 244 [1923]. ¹⁵⁾ B. 55, 1080 [1922]. ¹⁶⁾ A. 419, 1 [1919].

¹⁷⁾ vergl. auch das von Sachs und Mitarbeitern (B. 32, 2341 [1899]) bei Kondensationen mit Nitroso-dimethyl-anilin gesammelte Material.

liegen die Dinge bei 9-Methyl- und -Äthyl-acridin (Beispiele 9 und 10); 2-Methylbenzoxazol reagiert wenigstens noch mit Benzaldehyd, allerdings sehr träge, 2-Äthylbenzoxazol auch mit diesem nicht mehr (Beispiele 11 und 12).

Da nach Skraup und Moser¹⁸⁾ die Wirkung des Benzoyls etwas kleiner, aber sehr nahe der des Phenyls ist, sollten bei gleichem Reaktionsmechanismus Diphenyl-methan und Desoxy-benzoin (Beispiele 1 und 16) etwa gleiches Verhalten zeigen, was ersichtlich nicht der Fall. Die leichte Bildung einer Natriumverbindung aus diesem und ihrer Alkylierung macht es höchst plausibel, daß genannte Voraussetzung eines Vergleichs hier eben nicht zutrifft, die Kondensationsreaktionen des Desoxy-benzoins vielmehr über ein begünstigendes Enol verlaufen.

Beschreibung der Versuche¹⁹⁾.

Methodik der Vergleichsversuche:

a) Benzaldehyd und Methylenderivat in äquivalenten Mengen (je ca. 3–5 g) mit einigen Tropfen Piperidin wurden im Ölbad oder bei so noch ausbleibender Wasser-Abspaltung im Einschlußrohr erhitzt. Die Methode erwies sich z. B. bei Chinaldin der bei Heterocyclen meist verwandten mittels Chlorzinks²⁰⁾ mindestens gleichwertig. Bei negativ verlaufenden Versuchen tritt hierbei ein Nebenprodukt auf, das aus Piperidin und Benzaldehyd allein im Rohr bei 250° entsteht und mit dem aus diesen Komponenten bereits in der Kälte gebildeten Benzaldipiperyl²¹⁾ nicht identisch ist (Beschreibung s. letzten Abschnitt).

b) Die Kondensationen mit Nitroso-dimethyl-anilin wurden in alkoholischer Lösung ebenfalls mit Piperidin als Kondensationsmittel ausgeführt. Im positiven Fall schieden sich hierbei die Reaktionsprodukte direkt ab. Die Aufarbeitung im negativen Fall war verschieden (siehe bei den Einzelstoffen); häufig zeigte sich dann, besonders bei längerem Kochen, das von Sachs²²⁾ erwähnte, aus Nitroso-dimethyl-anilin allein entstandene Azoxyderivat vom Schmp. 243°.

c) Einfach gestaltet sich die Feststellung des positiven oder negativen Verlaufs bei der Nitrosierung (ausgeführt nach Skraup und Moser²³⁾), da das gebildete Oxim als äther-unlösliches Salz erhalten und durch Kohlensäure aus dessen wäßriger Lösung ausgefällt werden kann, während in dem ätherischen Filtrat unverändertes Ausgangsmaterial leicht bestimmbar ist.

d) Zu den Kuppelungen brachten wir wie K. H. Meyer²⁴⁾ das Diazoniumsalz aus 2.4-Dinitranilin in Eisessig-Lösung zur Einwirkung. Um eines darin etwa leichtlöslichen Kuppelungsproduktes habhaft zu werden, wurde in anscheinend negativen Fällen das Gemisch in eine dauernd alkalisch gehaltene Lösung von Salicylsäure gegossen, wodurch das Diazoniumsalz in einen alkali-löslichen Farbstoff übergeht, während das Kuppelungsprodukt der Methylenverbindung oder unverändertes Material ausgeschüttelt werden kann. Ein Leerversuch zeigte, daß vom Diazoniumsalz herrührende Produkte

¹⁸⁾ siehe Fußnote 15.

¹⁹⁾ in den Einzelheiten wesentlich ausführlicher in der Dissertaiion von K. Böhm, Würzburg 1923.

²⁰⁾ B. 16, 2006 [1883], 22, 3008 [1889], 32, 3604 [1899].

²¹⁾ B. 17, 678 [1884]. ²²⁾ siehe Fußnote 17.

²³⁾ siehe Fußnote 15. ²⁴⁾ siehe Fußnote 8.

so völlig in die alkalische Lösung gingen. (Bei negativ verlaufenen Versuchen trat häufig das von Meyer²⁵⁾ erwähnte rote Zersetzungsprodukt auf.)

1. Diphenyl-methan.

a) Nach 12-stdg. Erhitzen auf 180—190° ohne Wasser-Abspaltung wurden 90 % unverändert zurückerhalten. b) Nach 1½-tägigem Kochen der alkoholischen Lösung mit verd. Schwefelsäure versetzt, 80 % unveränderter Kohlenwasserstoff mittels Petroläther zurückerhalten. c und d) Gleichfalls völlig negativ.

2. α -Benzyl-naphthalin

wird völlig frei vom Isomeren erhalten durch Reduktion des α -Phenyl-naphthylketons vom Schmp. 75° nach der Methode von Clemmensen: 15 g Keton mit 50 g amalgamiertem Zink 36 Stdn. am Rückflußkühler mit Salzsäure (1 Tl. rohe Säure mit 2 Tln. Wasser) gekocht, das aufschwimmende Öl mit Benzol aufgenommen, destilliert und das rasch erstarrende Destillat aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 59°. Pikrat: Schmp. 100°.

a) 16-stdg. Erhitzen auf 190° oder 15-stdg. im Rohr auf 250° gab fast quantitativ den Kohlenwasserstoff zurück. b) Kondensation mit Piperidin oder 30-proz. Cyankalium-Lösung lieferte 80 % Benzyl-naphthalin durch Ausäthern der angesäuerten Lösung zurück. c und d) Gleichfalls negativ.

3. 4-Benzyl-resorcin-dimethyläther (III).

Zur Darstellung werden 8 g 4-Benzyl-resorcin²⁶⁾ in der entsprechenden Menge (32 ccm) 10-proz. Natronlauge gelöst, auf ca. 80° erwärmt und unter gutem Durchschütteln 10 g Dimethylsulfat zugegeben. Nach Zusatz von etwas Lauge (zur Lösung etwa vorhandenen Monomethyläthers) wird das aufschwimmende Öl abgehoben, die wäßrig-alkalische Lösung neu mit einer kleinen Menge Dimethylsulfat behandelt, der Dimethyläther in Benzol aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und bei 13 mm zwischen 190° und 205° aufgefangen. Nochmalige Destillation liefert in fast quantitativer Ausbeute (9 g) reinen Äther, Sdp.₁₃ 188—190°.

0.1655 g Sbst.: 0.4785 g CO₂, 0.1063 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 78.95, H 7.07. Gef. C 78.70, H 7.19.

a—c) 15-stdg. Erhitzen mit Benzaldehyd und Piperidin im Rohr auf 250° oder 8-stdg. Einwirkung des Nitroso-dimethyl-anilins wie oben, schließlich der Nitrosierungsversuch lieferte den Äther praktisch quantitativ zurück.

d) Das Diazoniumsalz aus 3.25 g *o,p*-Dinitranilin wurde in wenig Eisessig gelöst und 4 g Benzyl-resorcin-dimethyläther in einigen Kubikzentimetern Eisessig zugegeben. Die Lösung blieb zuerst im Kältegemisch und dann noch 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es schieden sich rote Krystalle ab, die, mit Alkohol gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert, den Schmp. 238.5° zeigten. Schwer löslich in Alkohol. Ausbeute 6.5 g roh = 93 %.

0.1856 g Sbst.: 0.4066 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1533 g Sbst.: 18.5 ccm N (16°, 742 mm).

C₂₁H₁₈O₆N₄ (IV). Ber. C 59.71, H 4.26, N 13.27. Gef. C 59.80, H 4.41, N 13.57.

Zum Konstitutionsbeweis

wurde das Kuppelungsprodukt heiß in Eisessig gelöst, etwa das halbe Volumen an konz. Salzsäure zugegeben, dann 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, zur

²⁵⁾ siehe Fußnote 6.

²⁶⁾ Bakunin, Alfano, G. **37**, II 250 [1907]. — Es kann hier auch das nicht krytallisierte Rohprodukt verwendet werden.

Hälfte eingedampft und mit Benzol ausgeschüttelt. Aus diesem wurde nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 4-Benzoyl-resorcin-dimethyläther (V) isoliert und durch den Schmp. 86° und Mischprobe mit einem nach Kostanecki und König²⁷⁾ erhaltenen Präparat identifiziert. Die ausgeschüttelte saure Lösung wurde alkalisiert, mit Äther extrahiert und aus diesem Dinitrophenylhydrazin in anfangs stark verunreinigtem Zustand erhalten.

4. 4-Äthyl-resorcin-dimethyläther.

Die zu seiner Darstellung benützte Methylierung des 4-Äthyl-resorcins²⁸⁾ geschah ganz analog der des Benzyl-resorcins: Unter Verwendung von 6 g Äthyl-resorcin vom Schmp. 98° , 17 ccm 10-proz. Natronlauge und 20 g Dimethylsulfat werden 6 g einer bei 113° unter 13 mm Druck siedenden Flüssigkeit erhalten. Sie verdichtet sich im Kondensationsrohr farblos, wird aber rasch schwach gelblich.

0.1500 g Sbst.: 0.3972 g CO_2 , 0.1149 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 72.29, H 8.43. Gef. C 72.24, H 8.57.

a—c) Wie beim Benzyl-resorcin-dimethyläther.

d) Das Diazoniumsalz aus 1.8 g Dinitranilin, zusammen mit 1.6 g Äthyl-resorcin-dimethyläther in 10 ccm Eisessig gelöst, gab unter den Bedingungen von 3 d) einen Niederschlag roter, sehr feiner Nadelchen in einer Rohausbeute von 1.8 g = 50%. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin oder Nitrobenzol wurden 0.5 g rein erhalten. Schmp. 232° (unter Zersetzung).

0.1015 g Sbst.: 0.1977 g CO_2 , 0.0431 g H_2O . — 0.1111 g Sbst.: 15.0 ccm N (16° , 739 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. C 53.33, H 4.48, N 15.55. Gef. C 53.14, H 4.75, N 15.51.

Daß die Kuppelung hier im Kern eingetreten ist, geht einmal aus der Unausführbarkeit einer Spaltung mit Säure hervor, weiter besonders aus der Verschiedenheit dieses Kuppelungsproduktes von dem

2.4-Dinitrophenyl-hydrason des Resacetophenon-dimethyläthers (VI).

Nach den üblichen Methoden ist dieses nicht ohne weiteres zu erhalten. Schmilzt man jedoch 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin mit einem kleinen Überschuß von Resacetophenon-dimethyläther²⁹⁾ 1 Stde. im siedenden Wasserbad zusammen (bedeutend rascher gelingt dies mit ein paar Körnchen Chlorzink), so bildet sich eine rote, in Alkohol schwer lösliche Schmelze. Wird diese mit Alkohol gut ausgewaschen und aus einem Gemisch von etwa 2 Tln. Pyridin und 1 Tl. Alkohol umkrystallisiert, so entstehen schöne, rote, leichte Nadelchen, dem Aussehen nach ganz ähnlich obigem Kuppelungsprodukt, aber vom Schmp. 192° . (Sowohl mit Dinitrophenyl-hydrazin als dem Kuppelungsprodukt ist die Schmelzpunkts-Depression bei einer Mischprobe deutlich.) Ausbeute gut.

0.2215 g Sbst.: 0.4311 g CO_2 , 0.0923 g H_2O . — 0.1155 g Sbst.: 15.9 ccm N (20° , 749 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$ (VI). Ber. C 53.33, H 4.48, N 15.55. Gef. C 53.09, H 4.69, N 15.78.

²⁷⁾ B. 39, 4028 [1906]. ²⁸⁾ B. 47, 54 [1914].

²⁹⁾ Zu seiner Darstellung aus dem Resacetophenon (J. pr. [2] 23, 147 [1881]) fanden wir die Verwendung einer wäßrig-alkalischen Suspension von Dimethylsulfat nach unseren obigen Vorschriften vorteilhafter als die Verfahren nach B. 43, 1884 [1910]; C. 1908, II 608 und anderen.

5. *p*-Nitro-toluol.

a) 6 g *p*-Nitro-toluol wurden mit 4.7 g Benzaldehyd und 10 Tropfen Piperidin 15 Stdn. zu schwachem Sieden erhitzt; nach einigem Stehen in der Kälte schied sich eine stark verunreinigte Masse ab, die nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Toluol gelbbraune Krystalle vom Schmp. 137.5° ergab. Ausbeute roh 4.5 g; rein 1.5 g.

0.1971 g Sbst.: 0.4412 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.2142 g Sbst.: 15.45 ccm N (21°, 748 mm). Gef. C 61.07, H 4.61, N 8.23.

Für ein normales Kondensationsprodukt, das *p*-Nitro-stilben, würde sich berechnen: C 74.66, H 4.89, N 6.22. Da uns zunächst nur der Eintritt der Kondensation interessierte, wurde der hier offenbar anomale Verlauf nicht weiter untersucht.

b) negativ³⁰⁾, c) positiv³¹⁾ d) negativ.

6. 2.4-Dinitro-äthylbenzol.

a) negativ³²⁾.

7. 2.4-Dinitro-toluol.

a) positiv³³⁾, b) positiv³⁴⁾, c—d) negativ.

8. Chinaldin (I).

a) 3 g Chinaldin, mit 2.4 g Benzaldehyd mit einigen Tropfen Piperidin 5 Stdn. auf 150° erhitzt, gaben nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Toluol in guter Ausbeute das bekannte ω -Benzal-chinaldin³⁵⁾ vom Schmp. 99°.

b) Nach 7-stdg. Sieden einer Lösung von 3 g Chinaldin, 3 g Nitroso-dimethylanilin und 5 Tropfen Piperidin in 11 ccm Alkohol krystallisierten beim Abkühlen im Kältegemisch 2.9 g Nitrosoverbindung unverändert aus, und aus dem Filtrat konnten 95% der möglichen Menge an Chinaldin-Pikrat (Schmp. 191°) gefällt werden³⁶⁾.

c—d) Negativ.

9. 9-Äthyl-acridin (II, R = C₂H₅)³⁷⁾.

a) Nach 15-stdg. Erhitzen auf 150° negativ. b) Nach 8-stdg. Erhitzen negativ, Rückgewinnung über das Pikrat. d) Negativ.

10. 9-Methyl-acridin (II, R = CH₃).

a) Positiv³⁸⁾, b) positiv³⁹⁾.

11. 2-Äthyl-benzoxazol⁴⁰⁾.

a) Nach 18-stdg. Erhitzen auf 170—190° ließ sich etwa die Hälfte angewandter Substanz unverändert im Vakuum abdestillieren (bis 140°, 14 mm), der Rest hinterblieb als zersetzte harzige Masse; eine glatte Kondensation ist jedenfalls nicht eingetreten. b—d) Negativ.

12. 2-Methyl-benzoxazol.

a) 4 g davon wurden mit 3.2 g Benzaldehyd und 5 Tropfen Piperidin 15 Stdn. im Rohr auf 250° erhitzt. Die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit war nach dem Erkalten zu einer zähen Masse erstarrt, die mit Alkohol herausgelöst und im Vakuum destilliert wurde; dabei trat kein unverändertes Material auf. Aus der ohne konstanten Siedepunkt bei 13 mm zwischen 170° und 300° übergehenden Fraktion schied sich eine kleine Menge weißer Krystalle ab, Schmp. 204° nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Methylalkohol + Tetrachlorkohlenstoff. Die Hälfte der Masse blieb hierbei als noch höher siedender Rückstand im Kolben; die unerfreulichen Eigenschaften ließen von präparativer Aufarbeitung absehen. Es sei daran erinnert, daß Skraup⁴¹⁾ bei der Darstellung des hier erwarteten Styryl-benzoxazols ähnlich ungünstige Resultate erhielt. Eine Kondensation scheint jedenfalls eingetreten zu sein.

³⁰⁾ B. 35, 1225 [1902]. ³¹⁾ D. R. P. 107095 [1900].

³²⁾ Borsche, A. 386, 352 [1912]. ³³⁾ B. 34, 2843 [1901].

³⁴⁾ B. 35, 1224 [1902]; A. 386, 351 [1912]. ³⁵⁾ siehe Fußnote 20.

³⁶⁾ vergl. B. 45, 1736 [1912]. ³⁷⁾ G. 21, II 229 [1891].

³⁸⁾ B. 38, 2840 [1905]. ³⁹⁾ B. 45, 1737 [1912].

⁴⁰⁾ siehe Fußnote 15. ⁴¹⁾ siehe Fußnote 16.

b) Nach 2-stdg. Sieden des Reaktionsgemisches und 16-stdg. Stehen ließ sich das Nitroso-dimethyl-anilin im Kältegemisch fast völlig ausfrieren, und aus dem Filtrat durch Destillation das Methyl-benzoxazol zurückgewinnen.

c—d) Negativ⁴²⁾.

13. 2-Benzyl-benzoxazol.

a) α -[Benzoxazolyl-2]-stilben (VII): Beim Erhitzen von 10 g 2-Benzyl-benzoxazol mit 7 g Benzaldehyd und 12 Tropfen Piperidin im Ölbad auf 220° Außentemperatur ließ sich deutliche Wasser-Abspaltung erkennen. Wurde die Temperatur noch 3 Stdn. auf 180—200° gehalten, die Masse dann unter vermindertem Druck destilliert, so ergaben sich bei 65—80° ca. 4 g unveränderter Aldehyd, bei 170—195° ca. 6 g Benzyl-benzoxazol und zuletzt, bis 240°, ein gelbes Öl, das zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrte. Mit Alkohol gewaschen und aus Toluol oder Alkohol + Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, feine, weiße Nadelchen, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, leicht in Schwefelkohlenstoff. Ausbeute roh 2.5 g, rein 1.5 g. Schmp. 140—141°.

b) Positiv⁴³⁾. Längeres Erhitzen führt zu Zersetzungen. c—d) Positiv⁴⁴⁾.

14. 2-Benzyl-benzothiazol⁴⁵⁾.

a) 6 g davon wurden mit 3 g Benzaldehyd und 4 Tropfen Piperidin 3 Stdn. auf 180—200° erhitzt, dabei zeigte sich Wasser-Abscheidung. Dann folgende Vakuum-Destillation gab zunächst 3 g unverändertes 2-Benzyl-benzothiazol (Sdp.₁₃ 204—205°; Pikrat: Schmp. 139°), dann zwischen 210° und 260° (bei 13 mm) noch 3 g einer dicken Flüssigkeit, die kein Pikrat gab; Einheitliches konnte daraus nicht isoliert werden; Verlauf immerhin positiv.

b) Nach 1/2-stdg. Erhitzen der Komponenten blieb das Gemisch einige Stunden kühl stehen; die abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und aus Pyridin umkrystallisiert: rein rot, Schmp. 253°, fast unlöslich in den meisten Solvenzien, in verd. Salzsäure mit gelber Farbe löslich. Ausbeute roh 5 g.

0.2035 g Sbst.: 20.6 ccm N (23°, 747 mm). — 0.1996 g Sbst.: 0.1285 g BaSO₄.
C₂₂H₁₉N₃S (VIII). Ber. N 11.67, S 8.96. Gef. N 11.52, S 8.84.

c—d) Negativ.

15. 2-Benzyl-benzimidazol⁴⁶⁾.

a) 4 g davon, mit 2 g Benzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin 3 Stdn. auf 180—200° erhitzt, geben nach dem Erkalten in der Masse feste Substanz, die, aus Toluol umkrystallisiert, den Schmp. 269° zeigt. Ausbeute 3.5 g. Ihr dürfte die Konstitution des erwarteten α -[Benzimidazolyl-2]-stilbens (IX) zukommen.

0.1147 g Sbst.: 0.3566 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.2053 g Sbst.: 17.55 ccm N (22°, 748 mm).

C₂₁H₁₆N₂. Ber. C 85.13, H 5.48, N 9.46. Gef. C 84.82, H 5.72, N 9.73.

Aus der Mutterlauge schied sich ein zweiter farbloser Stoff ab, der, aus Toluol umkrystallisiert, den Schmp. 171° aufweist (0.3 g), unlöslich in Methylalkohol.

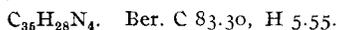
0.1820 g Sbst.: 0.5551 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — Gef. C 83.21, H 5.81.

⁴²⁾ vergl. B. 55, 1084 [1922]. ⁴³⁾ siehe Fußnote 15. ⁴⁴⁾ siehe Fußnote 15.

⁴⁵⁾ Aus Phenyl-essigsäurechlorid und 2-Amino-thiophenol, B. 13, 1234 [1880].

⁴⁶⁾ J. pr. [2] 59, 253 [1899].

Es könnte eine Kondensation von 1 Mol Benzaldehyd mit 2 Molen Benzyl-benzimidazol (X) vorliegen:



- b) Negativ; Benzyl-benzimidazol als Pikrat isoliert. c) Negativ.
d) Nicht ausgeführt, da Kuppelung in der Imidgruppe zu erwarten.

16. Desoxy-benzoin.

a) Positiv⁴⁷). b) Nach 3-stdg. Sieden und 1-tägigem Stehen schieden sich hellrote Krystalle aus, umkrystallisiert aus Toluol: Schmp. 166⁰, mit gelber Farbe löslich in verd. Salzsäure, in Xylol und Benzol, schwerer in Alkohol und Methylalkohol.

0.2130 g Subst.: 16.1 ccm N (22⁰, 748 mm). — $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ (XI). Ber. N 8.54. Gef. N 8.68.

c) Positiv⁴⁸). d) Diazoniumsalz aus 2.3 g Dinitranilin wurde mit 2.5 g Desoxy-benzoin in Eisessig 1—2 Tage stehen gelassen, die ausgeschiedenen roten Krystalle sind schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton, leichter in Benzol. Aus Xylol umkrystallisiert, Schmp. 231⁰. Ausbeute 2 g.

0.1030 g Subst.: 0.2015 g CO_2 , 0.0306 g H_2O . — Gef. C 53.40, H 3.32, N 19.83.

Das normal zu erwartende Dinitrophenyl-hydrason des Benzils (XII) kann danach nicht vorliegen. Für eine Verbindung der Formel XIII würde sich berechnen: C 53.42, H 2.74, N 19.19.

Die Konstitution dieses interessanten Stoffes wird noch untersucht.

Ein Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Piperidin, von dem oben schon die Rede war, sei hier anhangsweise kurz beschrieben: Gleiche Teile der Komponenten, 15 Stdn. im Rohr auf 250⁰ erhitzt, geben bei Vakuum-Destillation zunächst unverändertes Ausgangsmaterial, dann bei 14 mm zwischen 210⁰ und 240⁰ siedend eine Fraktion, die zu einer gelblichen Masse erstarrt. Umkrystallisiert aus Petroläther oder Methylalkohol + Tetrachlorkohlenstoff: Weiße Krystalle vom Schmp. 88⁰, die, in Schwefelkohlenstoff gelöst, momentan Brom unter Wärme-Entwicklung addieren.

Zusammensetzung: C 87.73, H 7.14, N 5.20.

Daraus würde sich eine Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$ berechnen.

170. William Küster und Emil Erfle: Über Derivate der Acetyl-brenztraubensäure und des Äthoxalyl-essigsäure-[N-methyl-anilids].

[Aus d. Laborat. für Organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule zu Stuttgart.]
(Eingegangen am 27. März 1926.)

Vor zwei Jahren wurden mit P. Schlack¹⁾ einige Versuche mit dem Anilid des Oxalyl-acetons beschrieben, das vielleicht besser als Acetyl-brenztraubensäure-anilid (I) bezeichnet wird, wonach eine Nitrosoverbindung erhalten werden konnte, die aber, mit Acetessigester nach der Knorr'schen Methode kombiniert, kein Pyrrol-Derivat gab. Es blieb fraglich, an welcher Stelle die Nitrosogruppe eingetreten war. Zur Entscheidung der sich ergebenden Fragen haben wir nun das Methylphenyl-amid der Acetyl-brenztraubensäure dargestellt und gefunden, daß die Umsetzung der Komponenten in verschiedener Weise erfolgt, je nachdem in wäßriger und in ätherischer oder aber in benzolisch-alkoholischer Lösung gearbeitet wurde. Im ersteren Fall wurde das substituierte Säureamid erhalten; es erwies sich als „Säure“ und gab in alkoholischer Lösung

⁴⁷) B. 26, 437 [1893]. ⁴⁸) B. 22, 540 [1889].

¹⁾ B. 57, 409 [1924].