

179. Julius v. Braun und Hans Ostermayer: Amid- und Imidchloride nichtaromatischer Säuren (X. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 23. März 1937.)

Zu den strukturellen Momenten, die ein von einer nicht aromatischen Säure sich ableitendes Imidchlorid stabilisieren, gehört, wie in der VIII. Mitteilung¹⁾ gezeigt wurde, auch die in Nachbarschaft zur Imidchloridgruppe befindliche Doppelbindung, so daß Verbindungen $>C:CH.CCl:NR'$ genügend fest gebaut sind, um den Reduktionsprozeß zu α, β -ungesättigten Aldehyden $>C:CH.CH:O$ zu vertragen. Es lag nun nahe, zu prüfen, ob — wie zu erwarten — auch die Nachbarschaft einer dreifachen Kohlenstoffbindung eine ähnliche, oder vermutlich noch größere Stabilisierung bedingen und so auf einem neuen Wege Acetylen-aldehyde $R.C \equiv C.CHO$ zugänglich machen würde.

Unsere Versuche führten wir zunächst mit dem Anilid und dem Äthylamid der Phenylpropionsäure ($C_6H_5.C \equiv C.CO.NH.C_6H_5$ und $C_6H_5.C \equiv C.CO.NH.C_2H_5$) aus und stießen auf eine unerwartete Störung: die mit PCl_5 in der üblichen Weise in die Wege geleitete Imidchloridbildung ist, auch wenn man ganz besonders vorsichtig arbeitet, mit einer HCl -Anlagerung an die dreifache C, C -Bindung verbunden und führt zu Imidchloriden, die sich von der β -Chlor-zimtsäure ableiten ($C_6H_5.CCl:CH.CCl:NR$) und auf diesem Wege leicht gewonnen werden können. Sie können in der früher beschriebenen Weise mit $CrCl_2$ in Äther zum β -Chlor-zimtaldehyd reduziert werden; überraschenderweise findet aber gleichzeitig ein Angriff des Reduktionsmittels auf das zweite Chloratom statt, und wenn man $CrCl_2$ im Überschuß anwendet, kommt man sogar zum reinen Zimtaldehyd. Dasselbe ist der Fall bei von der α -Brom- Δ_2 -hexensäure, $CH_3.[CH_2]_2.CH:CBBr.CO_2H$, sich ableitenden Imidchloriden, die zu reinem Δ_2 -Hexenaldehyd, $CH_3.[CH_2]_2.CH:CH.CHO$, herüberleiten. Es ist sehr merkwürdig, daß diese Reduktion eines in der Äthylenlücke gebundenen Halogens an die gleichzeitige Gegenwart der durch $CrCl_2$ angreifbaren Imidchlorid-Gruppe gebunden ist: ungesättigte gechlorte Amide, wie z. B. $C_6H_5.CCl:CH.CO.NH.C_6H_5$ verhalten sich dem $CrCl_2$ gegenüber resistent, und auch ungesättigte gechlorte Kohlenwasserstoffe, wie das α -Chlor-styrol, $C_6H_5.CCl:CH_2$, das 3-Chlor- Δ_3 -*p*-menthen und das 1-Chlor-inden (vergl. die folgende Arbeit) werden von $CrCl_2$ in Äther nicht angegriffen: man hat den Eindruck, als würde $CrCl_2$ in einem Imidchlorid durch eine Bindung komplexer Art, auf die ja die intensive Färbung hinweist, auf ein aktiveres Niveau gehoben, durch das es zu intensiveren Reduktionswirkungen befähigt wird.

Beschreibung der Versuche.

Das Anilid der Phenylpropionsäure kann bequem aus dem Säurechlorid und Anilin in Äther bei 0°, Wegsaugen des Äthers und Verreiben des Rückstandes mit verd. Salzsäure gewonnen werden. Es ist fest, in Äther nicht sehr leicht löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 128°.

0.0242 g Sbst.: 1.37 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.48.

¹⁾ B. 67, 269 [1934].

Suspendiert man es in wenig Benzol und gibt unter Kühlung PCl_5 (1 Mol.) zu, so erhält man bald eine klare Lösung. Man saugt das Benzol und das gebildete Phosphoroxychlorid bei Raumtemperatur weg, nimmt — um die letzten Reste POCl_3 zu entfernen — den rötlichen öligen Rückstand noch 2-mal mit Äther auf, entfernt diesen durch Evakuieren und erhält ein rötlich gefärbtes Öl, das auf zwei Weisen verarbeitet wurde.

Einmal wurde es im Hochvakuum destilliert, wobei es fast ohne Vorlauf, nur einen ganz geringen Rückstand hinterlassend, und ohne sichtbare Zeichen der Zersetzung bei $160\text{--}170^\circ/0.1$ mm übergang und in der Zusammensetzung sehr nahe der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NCl}_2$ entsprach. Bei der Hydrolyse mit Wasser lieferte es quantitativ das feste, nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 133° schmelzende Anilid der β -Chlor-zimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, das zum Vergleich aus Benzoyl-essigsäure²⁾ dargestellt wurde (Mischprobe).

0.0547 g Sbst.: 0.0302 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ONCl}$. Ber. Cl 13.71. Gef. Cl 13.70.

Das zweite Mal wurde das ganz in der Kälte dargestellte Imidchlorid ohne Destillation direkt hydrolysiert und lieferte das gleiche, völlig reine Derivat der β -Chlor-zimtsäure. In einem ergänzenden Kontrollversuch haben wir endlich das Imidchlorid in trockenem Äther in der Kälte mit Anilin (2 Mol.) umgesetzt, nach mehreren Stunden den festen Niederschlag abgesaugt, das Anilin mit verd. HCl herausgelöst, das in Wasser kaum lösliche Chlorhydrat des Diphenylamidins, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, in Dioxan gelöst und das Amidin durch Zusatz von wäßrigem Ammoniak gefällt. Es scheidet sich als bald erstarrendes Öl ab und stellt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol hellgelbe Krystalle vom Schmp. 97° dar.

0.0312 g Sbst.: 2.24 ccm N (20° , 759 mm). — 7.634 mg Sbst.: 3.21 mg AgCl.

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. N 8.41, Cl 10.66. Gef. N 8.35, Cl 10.40.

Das Äthylamid der Phenylpropioisäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, ist auch fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 63° .

0.0258 g Sbst.: 1.415 ccm N (19° , 748 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. N 8.08. Gef. N 8.28.

Es wurde unter den gleichen Bedingungen wie das Anilid mit PCl_5 umgesetzt, und das Produkt der Umsetzung, das auch ein Öl darstellt, teils direkt hydrolysiert, teils destilliert. Die Hydrolyse führte in fast quantitativer Ausbeute zu einem chlorhaltigen Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 109° schmolz und sich als das Äthylamid der β -Chlor-zimtsäure erwies.

0.0423 g Sbst.: 0.0292 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ONCl}$. Ber. Cl 16.92. Gef. Cl 17.08.

Die Destillation lieferte — auch hier ohne merkliche Anzeichen einer Zersetzung — ein flüssiges Imidchlorid vom Sdp._{0,2} 140° , das in der Zusammensetzung sehr nahe der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NCl}_2$ entsprach und sich bei der Hydrolyse in das gleiche Äthylamid verwandelte.

Behandelt man das Phenylimidchlorid der β -Chlor-zimtsäure in der früher³⁾ genau beschriebenen Weise mit einer Suspension von CrCl_2

²⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. London **47**, 256 [1885].

³⁾ l. c.

in HCl enthaltendem Äther, so färbt sich das Reaktionsgemisch sehr bald dunkelbraun. Nach 3-stdg. Turbinieren verarbeitet man auf die übliche Art und erhält nach der Hydrolyse mit Oxalsäure ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl, das zimaldehydartigen Geruch zeigt, bei 120—125°/13 mm siedet und der Analyse zufolge zu etwa 25% aus Zimaldehyd und zu 75% aus Chlor-zimaldehyd besteht.

11.05 mg Sbst.: 7.01 mg AgCl.

C_9H_7OCl . Ber. Cl 21.70. Gef. Cl 15.70.

Leicht kann man das Semicarbazon des letzteren in reiner Form erhalten, wenn man das teigige Umsetzungsprodukt des Aldehydgemisches mit Semicarbazid mit wenig Methanol digeriert, den schwerer löslichen Teil absaugt und aus Essigester umkrystallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 216°. Mischprobe mit dem Semicarbazon des Zimaldehyds vom gleichen Schmp.: 206—208°.

10.02 mg Sbst.: 6.11 mg AgCl.

$C_{10}H_{10}ON_3Cl$. Ber. Cl 15.31. Gef. Cl 15.10.

Der Aldehyd selber, von dem wir nur eine kleine Probe in Händen hatten, zeigte etwa den kürzlich von v. Auwers und Hügel⁴⁾ beobachteten Siedepunkt (125°/10 mm). Der etwas tiefere Schmp. des Semicarbazons der beiden Autoren (203°) dürfte dadurch bedingt sein, daß ihr Aldehyd der *cis*-, unserer der *trans*-Reihe angehört.

Reduziert man das chlorhaltige Imidchlorid unter Anwendung von 5 Mol. $CrCl_3$, so bekommt man reinen chlorfreien Zimaldehyd vom Sdp.₂₅ 143° (C_9H_8O . Ber. C 81.78, H 6.10. Gef. C 81.67, H 6.19.), der durch das eben erwähnte Semicarbazon und das *p*-Nitrophenyl-hydrason vom Schmp. 195° identifiziert wurde. Das Äthylimidchlorid führte zum selben Ergebnis.

Die α -Brom- Δ_2 -hexensäure, $CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$, wurde aus der α, β -Dibrom-hexensäure vom Schmp. 70°⁵⁾ durch 15 Min. langes Erwärmen mit einer Lösung von 2.5 Mol. KOH in Methanol dargestellt. Die Verbindung, die in fast 90% Ausbeute entsteht, siedet einheitlich (134°/12 mm) und zeigt die richtige Zusammensetzung.

0.0812 g Sbst.: 0.0789 g AgBr.

$C_6H_9O_2Br$. Ber. Br 41.75. Gef. Br 41.35.

Sie ist, wie sich aus der Untersuchung des Anilids (vergl. unten) ergibt, im wesentlichen einheitlich. Daß wir sie im Gegensatz zu Bachmann⁶⁾, der sie kürzlich aus der Dibrom-hexensäure mit Pyridin gewann und fest, bei 37° schmelzend, isolieren konnte, nicht zur Krystallisation gebracht haben, mag an einer ganz kleinen Verunreinigung liegen. Daß aber auch bei unserem Präparat das Brom sich α -ständig zum Carboxyl befindet, geht aus dem Ergebnis der Ozonisierung hervor. Nach der Behandlung der 10-proz. Eisessig-Lösung mit Ozon, dann mit Zinkstaub, Verdünnen mit Wasser, Ausäthern und vorsichtigem Abäthern an der Kolonne wurde reiner *n*-Butyraldehyd vom Sdp. 70—73° erhalten, der durch das bei 87° schmelzende *p*-Nitrophenyl-hydrason charakterisiert wurde.

4) Journ. prakt. Chem. **143**, 79 [1935].

5) vergl. A. A. Goldberg u. R. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2343. Die Säure läßt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren. Sdp._{0.3} 143—145°.

6) Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4279 [1933].

Das mit Thionylchlorid aus der Säure erhaltliche Chlorid siedet unter 14 mm konstant bei 94°, das daraus in Äther mit Anilin dargestellte Anilid ist fest, schmilzt bei 67° und ändert den Schmp. beim Umkrystallisieren nicht.

0.0302 g Sbst. : 1.39 ccm N (19°, 758 mm). — 0.0560 g Sbst. : 0.0392 g AgBr.

$C_{12}H_{14}ONBr$. Ber. N 5.22, Br 29.81. Gef. N 5.36, Br 29.79.

Die Umsetzung des Anilids in Benzol-Lösung mit PCl_5 bot dasselbe Bild wie in der Phenylpropionsäure-Reihe. Nach dem Entfernen des Phosphoroxychlorids wurde das zurückbleibende ölige Imidchlorid einmal mit 5 Mol. und einmal mit 2 Mol. $CrCl_2$ reduziert.

Beim ersteren Versuch führte Wasserdampf ein ganz halogenfreies Öl vom typischen Δ_2 -Hexenaldehyd-Geruch mit, das sich auch als reiner Δ_2 -Hexenaldehyd erwies. Ausb. 32%. Sdp.₁₆ 50—52°. Semicarbazon Schmp. 172°. *p*-Nitro-phenyl-hydrason Schmp. 137°.

0.0418 g Sbst. : 0.1124 g CO_2 , 0.0388 g H_2O .

$C_6H_{10}O$. Ber. C 73.41, H 10.28. Gef. C 73.34, H 10.38.

Beim Arbeiten mit 2 Mol. $CrCl_2$ war der Aldehyd, der nicht ganz scharf um 60°/14 mm siedete, stark bromhaltig, ohne den Bromgehalt des Bromhexenaldehyds, $CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH : CBr \cdot CHO$, zu erreichen.

4.401 mg Sbst. : 8.56 mg CO_2 , 3.04 mg H_2O . — 9.86 mg Sbst. : 6.45 mg AgBr.

C_6H_9OBr . Ber. C 40.67, H 5.08, Br 45.15.

$C_6H_{10}O$. Ber. C 73.41, H 10.28.

Gef. „ 53.05, „ 7.73, Br 27.84.

Das Semicarbazon war dickkölig und ließ die Herausarbeitung der bromhaltigen Komponente in einheitlicher Form aus dem Gemisch nicht zu.

Setzt man zu einer Aufschlammung von $CrCl_2$ in mit HCl versetztem Äther unter lebhaftem Turbinieren eine Suspension von β -Chlor-zimtsäureanilid in Äther, so findet langsam eine Gelbfärbung der zunächst farblosen feinpulverigen Masse statt. Saugt man nach mehreren Stunden ab, so erhält man eine ätherische Lösung, die beim Abdampfen etwas Anilid zurückläßt und eine gelbe Masse, die nach gutem Trocknen recht luftbeständig ist und sich in Wasser mit im ersten Augenblick blauer, bald nach Grün umschlagender Farbe unter gleichzeitiger Ausscheidung des Anilids löst. Es handelt sich um eine der vielen, sich unter diesen Bedingungen bildenden und durch Wasser hydrolysierbaren Doppelverbindungen aus Halogeniden zweiwertiger Metalle und Säureamiden, über die vor nicht langer Zeit P. Kurtz in kurzer Form berichtet hat⁷⁾ und die demnächst ausführlicher beschrieben werden sollen.

Aus Menthon dargestelltes 3-Chlor- Δ_3 -*p*-menthen, aus Acetophenon dargestelltes α -Chlor-styrol konnten, ebenso wie das in der folgenden Mitteilung beschriebene 1-Chlor-inden, stundenlang mit $CrCl_2$ in Äther behandelt werden, ohne die geringste Änderung zu erfahren.

⁷⁾ Angew. Chem. **49**, 328 [1936].