

132. Di-imide enolisierbarer Diketone und Dialdehyde

von G. Schwarzenbach und K. Lutz.

(2. IX. 40.)

Imide einfacher Ketone und Aldehyde sind im allgemeinen wenig beständige Körper, welche mit Wasser rasch hydrolytisch gespalten werden unter Bildung von Keton bzw. Aldehyd und Ammoniak bzw. Amin. Aromatische Aldimide trifft man als Zwischenprodukte bei der Darstellung von Oxy- und Alkoxy-benzaldehyden nach *Gattermann* oder *Karrer*¹⁾, aromatische Ketimide bei der Darstellung von Oxyketonen nach *Houben*²⁾ an. *Moureu*³⁾ und *Mignonac*⁴⁾ haben Ketimide durch Anlagerung von *Grignard*-Verbindungen an Nitrile, sowie aus Ketonen und Ammoniak erhalten. Die Unbeständigkeit der einfachen Imide gegenüber Wasser rührt offenbar davon her, dass sich das Gleichgewicht zwischen Imid und Wasser einerseits und Keton (bzw. Aldehyd) und Amin andererseits rasch einstellt und auf der Seite des Ketons liegt:



(Durch eine günstige Wahl von R_3 können wir allerdings Imide erhalten, welche stabil sind, wie z. B. die Hydrazone ($\text{R}_3 = \text{NH}_2$), Phenylhydrazone ($\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}$), Oxime ($\text{R} = \text{OH}$), Semicarbazone, *Schiff*'sche Basen ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). In allen diesen Fällen übt R_2 einen acidifizierenden Einfluss auf den Aminrest aus, so dass dieser gewissermassen dem Wasser ähnlicher wird. Auch wird das obige Gleichgewicht dadurch verschoben, dass das entstehende Hydraxon, Phenylhydraxon, Oxim usw. gegenüber dem Keton schwerlöslich ist.)

Im Gegensatz hiezu können die Imide von enolisierbaren Diketonen und Dialdehyden ausserordentlich beständig sein. Die bekanntesten Beispiele hiefür stellen die Derivate des Glutacon-dialdehydes (I) dar, z. B. dessen Dianil (II) oder dessen Kondensationsprodukt mit Piperidin (III), die von *Zincke*⁵⁾ zum ersten Male dargestellt und von *König*⁶⁾ als die einfachsten Vertreter typischer Farbstoffe, der Polymethinfarbstoffe, erkannt wurden. Offenbar steht hier die Stabilität mit der Erscheinung der Mesomerie im Zusammenhang.

¹⁾ *Karrer*, *Helv.* **2**, 89 (1919).

²⁾ *Houben*, *B.* **59**, 2880 (1926); **60**, 1554 (1927); **61**, 1597 (1928).

³⁾ *Moureu*, *Ann. chim.* [9] **14**, 322 (1920); *C.* **1913**, II, 497.

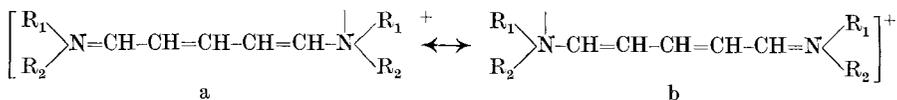
⁴⁾ *Mignonac*, *C. r.* **169**, 237 (1919).

⁵⁾ *Zincke*, *A.* **330**, 361 (1904); **333**, 296 (1904); **338**, 107 (1905); **339**, 193 (1905); **341**, 368 (1905); **353**, 380 (1907).

⁶⁾ *König*, *J. pr.* [2] **112**, 1 (1925); *B.* **52**, 1421 (1919); **63**, 2823 (1930); **67**, 1274 (1934).

Die enolisierten Di-imide des Glutacon-dialdehydes besitzen eine Kette mit drei konjugierten Doppelbindungen.

I: $O=CH-CH_2-CH=CH-CH=O$



II: $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$

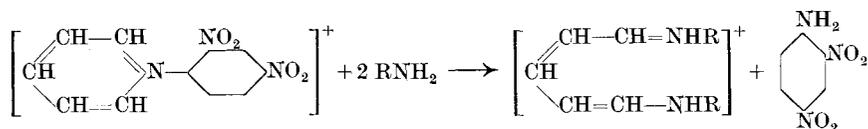
III: R_1-NH-R_2 gleich Piperidin, d. h. R_1 und R_2 hängen zusammen und bilden einen Ring.

IV: $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = H$

V: $R_1 = C_4H_9$, $R_2 = H$

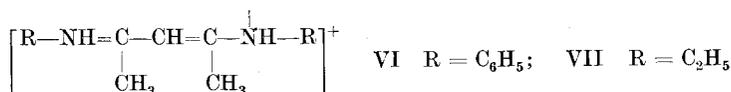
Addiert man nun an diese ungesättigten Amino-imide Säure (ein Proton), so entstehen Salze, deren Kation in zwei Formeln a und b geschrieben werden kann, welche die Grenzformeln der mesomeren Partikel darstellen. Da diese Grenzformeln identisch sind (a gleich b), so ist das erwähnte Kation ein sogenanntes symmetrisches Resonanzsystem, etwa wie das Benzol. Symmetrische Resonanzsysteme sind aber immer besonders stabil, da ihnen eine besonders grosse Resonanzenergie zukommt. Es ist also eine Resonanzenergie, welche das sonst unbeständige Imid stabilisiert. Dass dem wirklich so ist, geht schon daraus hervor, dass nur die Salze der obigen Amino-imide so stabil sind, während die freien Basen rasch hydrolytisch gespalten werden, also sich so verhalten, wie die Imide einfacher Ketone. Die freien Amino-imide sind aber nicht mehr symmetrische, sondern stark unsymmetrische Resonanzsysteme und haben infolgedessen eine viel kleinere Resonanzenergie.

In den nachfolgenden Abhandlungen befassen wir uns mit der Acidität und Basizität derartiger Derivate des Glutacon-dialdehyds; dabei interessierten wir uns um Kondensationsprodukte des Aldehyds mit primären aliphatischen Basen. ($R_1 = \text{Alkyl}$, $R_2 = H$). Die Herstellung solcher Produkte ist den früheren Autoren, die auf diesem Gebiet arbeiteten, nicht geglückt¹⁾, während primäre aromatische Amine glatt kondensieren und die Kondensationsprodukte mit sekundären aliphatischen Aminen auf Umwegen leicht zugänglich sind. Ausgehend von Dinitrophenyl-pyridinium-chlorid und primärem Amin gelang uns die Herstellung der Di-imide IV und V mit guten Ausbeuten. Als primäre Amine kamen dabei Äthylamin und Isobutylamin zur Anwendung:

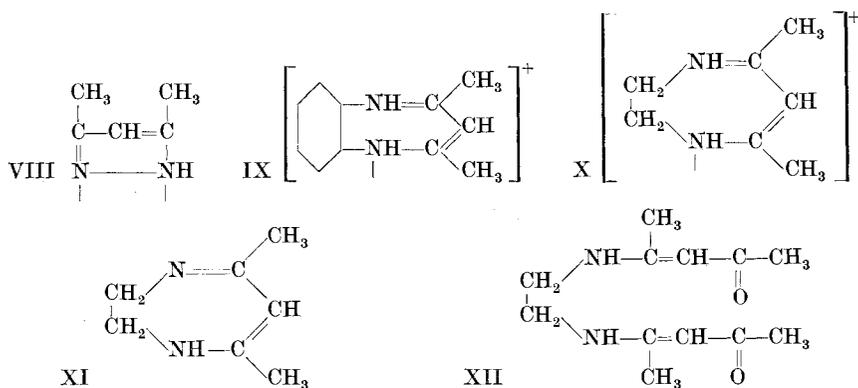


¹⁾ Zincke, A. **341**, 368 (1905).

Ähnlich stabil, wie die Imide des Glutacon-dialdehydes müssen nach unseren Überlegungen die Derivate des Acetylacetons sein. In der Tat ist das Dianil des Acetylacetons in der Literatur beschrieben und leicht herzustellen¹⁾. Auch hier ist nur das Salz, welches das symmetrische Kation VI enthält, beständig, während die freie Base rasch hydrolytisch in Anilin und Monoanil gespalten wird. Über Kondensationsprodukte zwischen Acetylaceton und aliphatischen Aminen haben wir keine Angaben finden können. Nach mehreren vergeblichen Versuchen, derartige Produkte herzustellen, gelang uns die Kondensation mit Äthylamin in zwei Stufen zu einem Salz mit dem Kation VII.



Ähnlicher Art sind einige cyclische Kondensationsprodukte zwischen Acetylaceton und Diaminen, von welchen neben dem Dimethyl-pyrazol VIII ein violette, in schwarzen Nadeln krystallisiertes Salz, dessen Kation die Konstitution des sieben-gliedrigen Ringes IX hat, bekannt ist²⁾. Bei Kondensationsversuchen zwischen Acetylaceton und Äthylendiamin haben wir nun in guten Ausbeuten ein Perchlorat gefasst, dessen Kation die Struktur X mit einem ebenfalls sieben-gliedrigen Ring besitzt. Kondensationen von Acetylaceton mit Äthylendiamin sind von *Combes*³⁾, und dann wieder von *Rügheimer*⁴⁾ untersucht worden. Diese Autoren beschreiben aber lediglich die Verbindung XII, welche Acetylaceton und Äthylendiamin im Verhältnis von 2:1 enthält. Das Kation X ist von einer ausserordentlichen Stabilität, so dass sogar die Base XI isoliert werden kann, welche in ihrer Stärke nicht hinter den Alkalihydroxyden zurück bleibt.



¹⁾ *Koenigs, Mengel, B. 37, 1325 (1904); Scheibe, B. 56, 148 (1923).*

²⁾ *Theile, Steimmig, B. 40, 955 (1907).*

³⁾ *Combes, C. r. 108, 1252 (1889); Bl. [3] 7, 788 (1892).*

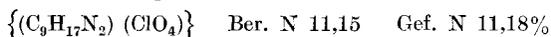
⁴⁾ *Rügheimer, B. 47, 2764 (1914).*

Experimenteller Teil.

1. Glutacon-di-äthylimid-perchlorat. (Kation IV.)

5 g Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid wurden in eine Ampulle eingewogen und in dieselbe 5 cm³ reines, vollkommen wasserfreies Äthylamin direkt aus der Dampfphase bei -10° einkondensiert, die Ampulle zugeschmolzen und zwei Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit stellt das Reaktionsprodukt eine homogene, zähe, dunkelrote Masse dar. Nun wurde die Ampulle geöffnet, Vakuum angelegt und auf diese Weise die Hauptmenge des überschüssigen Amins entfernt und dann 30 cm³ Wasser zugegeben. Hierbei löst sich der entstandene Polymethinfarbstoff mit gelber Farbe, während das Dinitranilin ausfällt und abfiltriert wird. Zum Filtrat wurden 20 g Natriumperchlorat in 30 cm³ Wasser gegeben. Das Farbstoff-Perchlorat fällt als dunkles, bald erstarrendes Öl aus und kann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute an Reinprodukt 3,8 g.

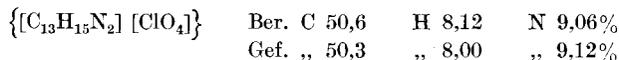
Orange-rote kompakte Krystalle mit prachtvoll violetter Oberflächenglanz. Zersetzungspunkt: 99°.



2. Glutacon-di-isobutylimid-perchlorat. (Kation V.)

2 g Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid wurden unter guter Kühlung mit 2 cm³ reinem Isobutylamin versetzt und die gut gemischte Masse zwei Stunden stehen gelassen. Dann wurde Vakuum angelegt und das Reaktionsprodukt wie oben erwähnt aufgearbeitet. Ausbeute 1,2 g.

Rotgelbe Prismen mit violetter Oberflächenglanz.

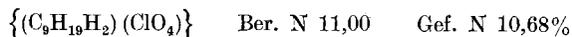


3. Acetylaceton-di-äthylimid-perchlorat. (Kation VII.)

Ein kleiner *Claisen*-Kolben wurde mit 10 g Acetylaceton beschickt und bei -10° 5 g wasserfreies Äthylamin einkondensiert. Nun wurde langsam erwärmt, das anfänglich entstandene Salz geschmolzen, wobei Wasser weggeht, Vakuum angelegt und destilliert. Unter 15 mm und bei einer Temperatur von 91° destilliert fast die ganze Masse des so entstandenen Acetylaceton-mono-äthylimides über. Ausbeute 9 g.

Die gesamte Menge des Mono-äthyl-imides wurde nun mit nochmals 10 cm³ wasserfreiem Äthylamin und 3 cm³ Eisessig in ein Einschmelzrohr eingeschlossen und kurze Zeit auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde in 50 cm³ Wasser gelöst und 10 g festes Natriumperchlorat zugegeben. Das Perchlorat des Diäthylimides fällt dabei

in farblosen Nadeln aus. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wurde sehr viel Substanz verloren, da das Salz in der Wärme rasch hydrolysiert wird. Farblose Nadeln; Smp. 167,5⁰.



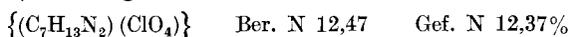
4. 2, 7-Dimethyl-diaza-(3, 6)-cycloheptadien-(1, 6)-perchlorat. (Kation X.)

Wenn man wasserfreies Äthylendiamin (3 cm³) mit Acetylaceton (6 cm³) zusammengibt, so erwärmt sich das Gemisch von selbst und es entsteht in guter Ausbeute (4,5 g) die Substanz XII, welche aus heissem Wasser in filzigen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 111,5⁰ krystallisiert. Diese Substanz ist sowohl eine schwache Base als auch eine schwache Säure. Sie zeigt in Alkohol intensiv rotviolette Eisen(III)-chloridreaktion und wird beim Kochen in saurer Lösung leicht zerlegt, wobei der Geruch nach Acetylaceton auftritt.

Das neuartige cyclische Produkt, in welchem Acetylaceton und Äthylendiamin im Verhältnis von 1:1 zusammengetreten sind, entsteht nach folgendem Verfahren:

1 cm³ Acetylaceton und 1 cm³ wasserfreies Äthylendiamin werden im Reagenzglas zwei Minuten auf 120⁰ erwärmt und nun langsam in sechs Portionen 1 cm³ Eisessig zugegeben und nach erfolgter Zugabe die Temperatur noch etwa 10 Minuten auf 120—130⁰ gehalten. Nun wird gekühlt, in 20 cm³ Wasser gelöst und schliesslich 6 cm³ 20-proz. Perchlorsäure zugegeben. Die Krystallisation des Perchlorates beginnt sofort. Ausbeute 1,6 g.

Nach mehrmaliger Krystallisation aus Wasser erhält man beinahe farblose, leicht gelbliche Prismen. Smp. 140⁰.



Versetzt man die gesättigte wässrige Lösung des obigen Perchlorates mit sehr viel festem Natriumhydroxyd, so bilden sich ölige Tropfen, die in Äther aufgenommen wurden. Nach dem Eindampfen des Äthers hinterbleiben farblose Krystalle der reinen cyclischen Base, die aber nicht weiter untersucht wurden. In Wasser lösen sich diese Krystalle mit stark alkalischer Reaktion und verbrauchen oberhalb p_H = 10 eine Menge Säure.

5. Dimedon-dianil-hydrochlorid. (Kation XIII, Anion Cl⁻.)

2 g Dimedon wurden mit 1,5 g Anilin in 10 cm³ absolutem Alkohol eine Stunde gekocht, dann wenig Eisessig und darauf bis zur beginnenden Trübung heisses Wasser zugegeben. Es krystallisieren farblose Platten des Dimedon-monoanils. Smp. 181⁰. Ausbeute 2,5 g.

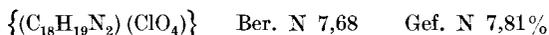
2 g dieses Monoanils wurden nun mit 2 g festem Anilinchlorhydrat in 10 cm³ absolutem Alkohol gelöst, zur Trockene verdampft und die

Temperatur für zwei Minuten auf 180° gebracht. Nun wurde Eisessig und Wasser zugegeben und der entstandene Niederschlag aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Ausbeute 2 g.

Leicht gelbe Platten und kurze Prismen. Smp. über 280°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Aus der wässrigen Lösung fällt mit Kaliumjodid das wesentlich gelbere Hydrojodid des Dianils und mit Natriumperchlorat das sehr schwerlösliche Perchlorat.

6. Dihydro-resorcin-dianil-perchlorat. (Kation XV, Anion ClO_4').

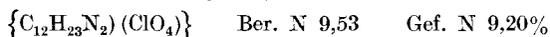
1 g Dihydro-resorcin wurde mit 2 cm³ Anilin und 0,5 g Eisessig vermischt und fünf Minuten gegen 180° erwärmt. Darauf wurde in Eisessig gelöst und mit Wasser verdünnt. Aus der wasserklaren Lösung fällt Natriumperchlorat einen fast weissen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Farblose Säulen. Smp. 218,5°.



7. Dimedon-di-äthylimid-perchlorat. (Kation XIV, Anion ClO_4' .)

1 g Dimedon wurden mit 3 cm³ 33-proz. alkoholischer Äthylaminlösung versetzt und die homogene Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Es entsteht das Mono-äthylimid des Dimedons, welches aus Aceton-Petroläther-Gemisch umkrystallisiert wurde. Ausbeute an Reinprodukt 0,6 g. Smp. 118°.

Das Mono-äthylimid (0,6 g) wurde nun nochmals mit 3 cm³ der 33-proz. Äthylaminlösung und zudem mit 0,5 cm³ Eisessig versetzt, und die Mischung in einem zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden bei 180° gehalten. Nach dem Erkalten wurde in 100 cm³ Wasser gelöst und die Lösung mit Natriumperchlorat gesättigt. Man erhält dabei ein farbloses Öl, welches im Verlauf einiger Stunden krystallisiert. RekrySTALLISATION aus verdünntem Alkohol. Ausbeute: 0,3 g. Farblose, derbe Säulen. Smp. 75,5°.

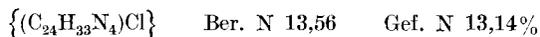


8. Dimedon-di-dimethylaminoanil-hydrochlorid.
(Kation XVII, Anion Cl' .)

1 g Dimedon und 1 g Dimethyl-p-phenylendiamin wurden in 6 cm³ absolutem Alkohol gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad weitgehend eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Eisessig aufgenommen und mit Wasser verdünnt. Beim Abpuffern der Lösung mit Natriumacetat fällt das Monoanil in fast farblosen Blättern aus.

0,95 g des Monoanils und 0,5 g Dimethyl-p-phenylendiamin wurden mit 1 cm³ Eisessig im Einschmelzrohr eine halbe Stunde auf

170° gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung mit Natriumacetat versetzt, wobei das Hydrochlorid mit dem Kation XVII krystallin ausfällt. Die Rekrystallisation erfolgte aus Alkohol unter Zusatz kleiner Mengen von Dithionit. Tief-gelbe flache Prismen. Smp. über 280°.

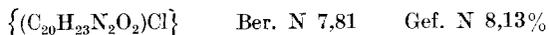


Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Aus der gelben Lösung kann das Chlorion mit Silbernitrat gefällt werden. Beim Zugeben von Salzsäure wird die Lösung farblos, doch ist das Kation XVII nur eine recht schwache Base. Die Lösung ist auch leicht oxydierbar. Mit Oxydationsmitteln entsteht ein tiefes Braunviolett, welches aber bald ausbleicht.

9. Dimedon-di-p-oxyanil-hydrochlorid. (Kation XVI, Anion Cl')

1,1 g 4-Aminophenol und 1,4 g Dimedon wurden in 10 cm³ absolutem Alkohol gelöst und eine Stunde in einer verschlossenen Ampulle auf 97° erwärmt. Beim Erkalten fallen 1,7 g des Monoanils in Form fast farbloser Krystalle aus.

1,6 g dieses Mono-oxyanils wurden nun nochmals mit 1 g reinem p-Aminophenol versetzt, 1 cm³ Eisessig und 5 cm³ Alkohol zugegeben, die Lösung eingedampft und die Temperatur langsam gegen 180° gesteigert. Die honigartige gelbbraune Masse wurde in Alkohol heiss gelöst; beim Erkalten schied sich aus dieser Lösung ein krystalliner Körper aus, ein Salz mit XVI als Kation und Acetat als Anion. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, Salzsäure und dann etwas gesättigte Kaliumchloridlösung zugegeben, so scheidet sich das Chlorid aus. Fast farblose Nadeln, in Wasser mit gelber Farbe löslich. Die Lösung wird mit Alkali tiefgelb, wobei durch Verlust der Protonen der beiden Hydroxylgruppen ein einfach negatives Ion entsteht. Beim Oxydieren der gelben alkalischen Lösung mit Brom, Ferricyanid, Bichromat usw. entsteht ein schmutziges Violett. Smp. über 280°.



Zürich, Chemisches Institut der Universität.