

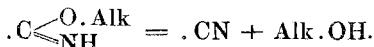
30. Wilhelm Wislicenus und Heinrich Körber:

Zur Umlagerung von Imidoäthern in Säureamide.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December 1901.)

Die Imidoäther kann man nach ihrem Verhalten beim Erhitzen in zwei Gruppen eintheilen. Diejenigen, die nach der Pinner'schen Reaction aus Nitrilen und Alkoholen durch Vermittelung von Chlorwasserstoff dargestellt werden können, zerfallen, wie für einzelne Fälle lange bekannt ist, wieder in ihre Componenten:



Zur zweiten Gruppe zählen die am Stickstoff substituirten Imidoäther. Für eine Anzahl derselben ist vor einiger Zeit festgestellt worden¹⁾, dass sie durch Erhitzen mehr oder weniger glatt in Säureamide umgelagert werden. So verwandelt sich der Phenylformidoäthyläther in Aethylformanilid,



Diese Reaction ist von Interesse, weil sie dem Sinne nach völlig der sogenannten tautomeren Umlagerung entspricht, welche die Säure-Isoamide erleiden, wenn sie in die gewöhnlichen Säureamide übergehen:



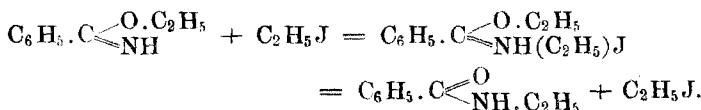
Man nimmt mit immer grösserer Bestimmtheit an, dass die Metallverbindungen der Säureamide dem ersten, dem Isoamidtypus, angehören, während die freien Wasserstoffverbindungen die zweite (gewöhnliche) Constitution besitzen²⁾. Werden also die Metallverbindungen durch Säuren zersetzt, so muss eine solche Umlagerung stattfinden; sie entzieht sich aber der Beobachtung, und es ist bisher nicht gelungen, freie Isoamide zu isoliren. Sind diese Anschauungen richtig, so ergiebt sich, dass zwischen den tautomeren Wasserstoffverbindungen und ihren isomeren Alkylderivaten kein principieller, wohl aber ein sehr grosser, gradueller Unterschied in Bezug auf die Leichtigkeit der Uniwandlung besteht. Während sich die Isoamide

¹⁾ W. Wislicenus und M. Goldschmidt, diese Berichte 33, 1467 [1900]. — Für die cyclischen Imidoäther, wie die »normalen Cyanursäureester«, ist dies schon länger bekannt. Die Literatur darüber ist a. a. O. erwähnt.

²⁾ Vergl. hierüber u. a. W. Wislicenus und M. Goldschmidt, a. a. O. 1470; Hantzsch und Voegelen, diese Berichte 34, 3142 [1901].

allem Anschein nach in der Kälte und momentan in die Amide umlagern, bedarf es zu der analogen Verwandlung von Imidoäthern in substituierte Säureamide einer Temperatur von etwa 200°, wie nachgewiesen worden ist.

Ein ganz anderer Vorgang, aber mit demselben Endresultat, ist der von H. L. Wheeler und Johnson¹⁾ beobachtete Uebergang von Imidoäthern in Säureamide durch die Einwirkung von Alkyljodiden. Hier ist man genötigt, ein allerdings nicht fassbares Zwischenproduct anzunehmen, indem sich die Alkyljodide zuerst anlagern und dann in anderer Weise wieder abspalten; z. B.:



Aeusserlich unterscheidet sich die Wheeler'sche Reaction schon dadurch von der directen Umlagerung, dass sie langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch aber auf dem Wasserbade — also unter 100° — abläuft. Auch ist in diesem Falle kein Unterschied zwischen den Pinner'schen Imidoäthern aus Säurenitrilen und den am Stickstoff substituierten.

Nun findet sich in der Literatur bereits eine Angabe über eine Umlagerung eines Imidoäthers erster Art, die schon bei Wasserbadtemperatur und ohne Zusatz eines Alkyljodides verläuft, also der eben gegebenen Eintheilung zu widersprechen scheint. Dies war die Veranlassung für uns, den interessanten Fall nochmals zu untersuchen. Es ist der von Gabriel und Neumann²⁾ beobachtete Uebergang des aus Benzonitril und Aethylenchlorhydrin dargestellten Benzimido-β-chloräthylesters in β-Chloräthylbenzamid:

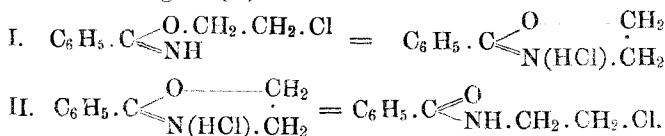


Die Reaction erscheint den genannten Autoren »als eine einfache Umlagerung«. Während wir die sehr genauen experimentellen Angaben von Gabriel und Neumann voll bestätigen können, sind wir im Gegensatz zu der von ihnen geäußerten Meinung der Ansicht, dass dies keine einfache, sondern eine der Wheeler'schen Reaction entsprechende Umlagerung ist. Dafür sprechen von vornherein die

¹⁾ Diese Berichte 32, 41 [1899]; Amer. Chem. Journ. 21, 185 [1898]; 23, 140 [1900]. Auch diese Reaction ist bei cyclischen Imidoäthern schon früher bekannt gewesen; vergl. Knorr, diese Berichte 28, 712 [1895]; 30, 929 [1897].

²⁾ Diese Berichte 25, 2386 [1892]. Auf diese Arbeit wurde der Eine von uns von Hrn. Gabriel brieflich aufmerksam gemacht, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt werden soll.

äusseren Bedingungen, unter denen der Vorgang abläuft, vor allem die niedere Temperatur. Von Interesse ist, dass die von Wheeler und Johnson nur vermutete, bezw. indirect erkannte Zerlegung in zwei Phasen, sich hier dadurch nachweisen lässt, dass der Reaction nach der ersten Phase Einhalt gethan werden kann. Diese besteht nach Wheeler in der Addition eines Alkyljodides, welches beim Benzimido- β -chloräthylester Gabriel's nicht zugesetzt zu werden braucht, weil die Chloräthyl-Gruppe bereits im Molekül enthalten ist. Es tritt hierdurch gleichzeitig mit der Addition ein Ringschluss ein, wie in den von Willstätter¹⁾ unter der Bezeichnung »intramolekulare Alkylierung« zusammengefassten Fällen. Zunächst entsteht salzaures Phenyloxazolin (I), welches beim Erwärmen in β -Chloräthylbenzamid übergeht (II):



Gelegentlich sind beide Reactionen von Gabriel im Einzelnen schon beobachtet worden. Zu ihrer experimentellen Feststellung bei der in Frage stehenden Umlagerung knüpften wir an eine Beobachtung an, welche von Gabriel und Neumann (a. a. O., S. 2386) mitgetheilt, aber nicht weiter discutirt worden ist: »Verdunstet man die ätherische Lösung des Benzimidochloräthyläthers auf dem Wasserbade, so bleibt zunächst ein Oel, welches aber bei weiterem Verweilen auf dem Wasserbade von den Rändern der Schale aus krystallisiert und schliesslich fast völlig wieder schmilzt.« Qualitativ lässt sich leicht erkennen, dass dieses intermediaire Erstarren auf der Bildung eines salzauren Salzes aus der chlorhaltigen Base beruht. Wenn man nämlich diesen, übrigens ziemlich rasch vorübergehenden Moment benutzt, um die Substanz mit kaltem Wasser zu schütteln und mit Silberlösung zu versetzen, so entsteht ein dicker Niederschlag von Chlorsilber, was weder vor, noch nach dem Erhitzen der Fall ist.

Um nun dieses Salz zu isoliren, kühlten wir sofort nach dem ersten Erstarren der Masse auf dem Wasserbade, also vor der Wiederverflüssigung, ab und behandelten die Krystalle mit Aether. Es zeigte sich nun unerwarteter Weise, dass zwar der Aether freies Phenyloxazolin enthielt, dass aber das unlöslich zurückgebliebene Salz das Hydrochlorid des Benzimidochloräthyläthers²⁾ war.

Es schmolz bei 147—148° und enthielt 31.76 pCt. Chlor (ber. C₉H₁₁ONCl₂: 32.28). Dies ist aber leicht erklärlich. Das zuerst nach Gleichung I gebildete salzaure Phenyloxazolin giebt die Säure

¹⁾ Diese Berichte 34, 139 [1901].

²⁾ Diese Berichte 25, 2384 [1892].

mehr oder weniger vollständig an den noch unveränderten Theil des stärker basischen Imidoäthers ab. Die Gleichung I bedarf also, um genau zu sein, einer unwesentlichen Modification¹⁾:



Durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns sodann, dass dieses Gemisch bei weiterem Erhitzen in β -Chloräthylbenzamid übergeht. Bei dem Zusammenerhitzen molekularer Mengen der beiden Stoffe blieb allerdings immer etwas salzsaurer Imidoäther unverändert, von dem übrigens bekannt ist, dass er für sich nicht in Amid übergeht. Es muss also salzaures Phenyloxazolin sein, welches nach der obigen Gleichung II β -Chloräthylbenzamid liefert. Die Anwesenheit desselben in obigem Gemisch (s. Gleichung Ia) ist an sich wahrscheinlich, da die beiden Basen (Imidoäther und Phenyloxazolin) sich in die Säure theilen werden, und da in Folge der Aufrechterhaltung des Gleichgewichtszustandes das umgelagerte salzaure Phenyloxazolin auf Kosten des salzauren Imidoäthers ersetzt wird, so lange noch freies Phenyloxazolin vorhanden ist. Um aber die Gleichung II direct zu beweisen, stellten wir aus reinem Phenyloxazolin das salzaure Salz dar, indem wir in die kalte, ätherische Lösung der Base Chlorwasserstoff einleiteten. Es fiel als weisser Niederschlag zu 90 pCt. der möglichen Menge aus und schmolz bei 81°. Zur Identificirung wurde es in das von Gabriel und Heymann²⁾ aus dem Phenyloxazolin direct hergestellte Chloroplatinat übergeführt. Die schwer löslichen, orangegelben Nadeln enthielten 27.52 pCt. Platin statt der für $(C_9H_9ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$ berechneten 27.65 pCt. Es zersetzt sich etwas über 200°, ohne zu schmelzen.

Wenn man nun das bei 81° schmelzende (noch nicht beschriebene) salzsäure Phenyloxazolin einige Zeit weiter erwärmt, so erstarrt die Flüssigkeit wieder völlig und schmilzt dann erst wieder etwas über 100°. Führt man denselben Versuch in etwas grösserem Maassstabe aus und behandelt die Schmelze mit Petroläther, so hinterbleibt nun reines β -Chloräthylbenzamid vom Schmp. 102–103° in einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie³⁾. Salzsäures Phenyloxazolin wandelt

¹⁾ Denselben Vorgang haben Gabriel und Neumann beobachtet, als sie die ätherische Lösung des freien Benzimidochloräthyläthers in der Kälte stehen liessen. (A. a. O., S. 2385.)

²⁾ Diese Berichte 23, 2496 [1890].

³⁾ Diese Reaction haben Gabriel und Heymann beim Eindampfen von Phenyloxazolin mit wässriger Salzsäure ebenfalls schon beobachtet. Diese Berichte **23**, 2498 [1890].

sich also bei Wasserbadtemperatur glatt in β -Chloräthylbenzamid im Sinne der Gleichung II um.

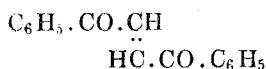
Es kann somit als bewiesen angesehen werden, dass die scheinbar directe Umlagerung von Benzimido- β -chloräthyläther in β -Chloräthylbenzamid ein in zwei Phasen verlaufender, der Wheeler'schen Reaction entsprechender Vorgang ist. Durch die besonderen Verhältnisse in diesem Falle ist es möglich, das in den übrigen Fällen nicht isolirbare, intermediäre Additionsproduct zu fassen.

31. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber *cis*- und *trans*-Dibenzoylähthylen.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Januar 1902.)

Vor ungefähr Jahresfrist berichteten wir über die beiden durch Erhitzen der Dibenzoylpfelsäure¹⁾ entstehenden raumisomeren, ungesättigten γ -Diketone²⁾, $C_6H_5.CO.CH:CH.CO.C_6H_5$. Die Configuration der beiden Stereoisomeren ergab sich aus ihrem Verhalten gegen Hydrazinhydrat, mit welchem beide, aber mit ungleicher Leichtigkeit, Diphenylpyridazin lieferten. Glatt verlief der Condensationsprocess nur bei dem farblosen, bei 134° schmelzenden Diketon, welchem demgemäß die für die Ringschliessung begünstigte, malein-
HC.CO.C₆H₅
noïde Configuration HC.CO.C₆H₅ zugeschrieben werden musste, wäh-
rend das andere, bei 111° schmelzende und bemerkenswerther Weise
intensiv gelb gefärbte Isomere die *trans*-Form



darstellte.

Beide Körper gaben mit Anilin ein und dasselbe Anilinadditionsproduct (Anilidodiphenacyl). Durch Behandlung mit Essigsäure konnte Letzterem das angelagerte Anilin wieder entzogen werden, wobei neben harzigen Producten *trans*-Dibenzoylähthylen entstand. Damit war ein, wenn auch nicht glatt verlaufender, Uebergang von der *cis*- in die *trans*-Form gegeben. Die umgekehrte Reaction (Umwandlung von *trans*- in *cis*-Dibenzoylähthylen) zu bewerkstelligen, war uns damals noch nicht gelungen.

Als ungesättigte Verbindungen addiren, wie wir neuerdings beobachtet haben, das *cis*- und *trans*-Diketon sehr leicht Chlor- und Brom-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3784 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3795 [1900].