

hält man nach dem Verdunsten des Alkohols in quantitativer Ausbeute die alkalilöslichen Benzolsulfamide zurück: aus Benzolsulfophenylcyanamid das Benzolsulfanilid vom Schmp. 110° (Gef. N 6.23. Ber. N 6.00), aus der *p*-Tolylverbindung das Benzolsulfotoluidid (Schmp. 120°) u. s. w. Auch andere Anlagerungsreactionen an die Cyangruppen verliefen nicht günstig.

423. J. von Braun: Ueber die Entalkylierung sekundärer Amine.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1904.)

Die Auffindung des Ueberganges tertärer Amine  $R_3.N$  mit Hülfe der Bromcyanreaction in dialkylirte Cyanamide  $R_2.N.CN$ , welcher einen glatten Abbau tertärer Basen zu secundären  $R_2.NH$  in sich schliesst<sup>1)</sup>, hat in mir schon vor geraumer Zeit den Wunsch wachgerufen, eine Methode ausfindig zu machen, welche die Entfernung auch der übrigen zwei Alkylreste  $R$  oder zum mindesten des einen von ihnen vom Stickstoff gestattet, damit man es so in der Hand hat, ein gegebenes Stickstoffatom mehr oder weniger weit entalkyliren zu können. Die ersten zu diesem Zweck angestellten Versuche bestanden in verschiedenen Modificationen des Bromcyanverfahrens<sup>2)</sup> und führten nicht zum gewünschten Ziel; auch eine Reihe anderer, im Anschluss hieran untersuchter Abbaumethoden, auf die hier vorläufig nicht näher eingegangen werden soll, lieferte kein günstiges Resultat, und erst in ganz neuer Zeit gelang es mir, durch passende Anwendung einer seit langem bekannten Reaction das ersehnte Ziel in glatter Weise zu erreichen.

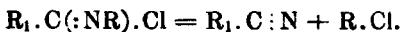
Gelegentlich der kürzlich beschriebenen Versuche über trialkylirte Amidine<sup>3)</sup>, habe ich auf den Gegensatz aufmerksam gemacht, welcher zwischen den Amid- und Imid-Chloriden [ $R_1.C(Cl_2).NR_2$  und  $R_1.C(Cl):NR$ ] mit Fettsäureresten  $R_1$  einerseits und mit aromatischen Säureresten andererseits besteht. Während in den Ersteren  $R_1$  ausserordentlich leicht vom Chlor angegriffen wird und dabei eine Reihe zum Theil complicirter Producte gebildet werden, ist dies bei den Letzteren nicht ~~der~~ Fall. Für Imidchloride mit aromatischem  $R_1$  ist indessen

<sup>1)</sup> J. v. Braun, diese Berichte 33, 1438, 2728, 2734 [1900]; 35, 1279 [1902]; 37, 633, 2670 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1196, 2286. R. Schwarz, Dissert., Göttingen 1903.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 2678 [1904].

seit einigen Jahren eine Reaction bekannt, die sich auch intramolekular abspielt und leicht bei höherer Temperatur eintritt: Versuchen von v. Pechmann<sup>1)</sup> und Ley<sup>2)</sup> zutolge, erleiden aromatische Imidchloride, in welchen der an den Stickstoff gebundene Alkylrest der Fettreihe angehört, beim Erhitzen eine Spaltung, durch welche das Molekül glatt in Säurenitril und Chloralkyl zerlegt wird:



Die Berücksichtigung dieser Verhältnisse wies nun den Weg, auf dem eine Lösung der eingangs geschilderten Frage als möglich erscheinen musste. Wenn in der That in Amidchloriden, die einen aromatischen Säurerest enthalten, das Chlor kein Bestreben zeigt, diesen Rest anzugreifen, dann muss aller Wahrscheinlichkeit nach eine Veränderung des Amidchloridmoleküls — falls eine solche überhaupt zu erzwingen ist —, der intramolekularen Spaltung der aromatischen Imidchloride analog sein; die aromatischen Amidchloride, die ja, wie ich kürzlich (l. c.) gezeigt habe, bei relativ niederer Temperatur ganz beständig sind, müssen bei Temperaturen, bei denen der Zusammenhalt der Atome gelockert wird, sich so verändern, dass sie ein oder zwei Moleküle Chloralkyl unter Bildung von Imidchloriden resp. aromatischen Säurenitrilen abspalten:

1.  $R_1.C(Cl_2).NR_2 = R_1.C(Cl):NR + ClR,$
2.  $R_1.C(Cl_2).NR_2 = R_1.C:N + 2ClR.$

Da nun einerseits den Amidchloriden die dialkylirten Amide  $R_1.CO.NR_2$  zu Grunde liegen, die aus secundären Basen  $HN_2R$  entstehen und andererseits die Imidchloride durch Wasser in monoalkylierte Amide  $R_1.CO.NHR$  und durch weitere Verseifung in primäre Basen  $H_2NR$  übergeführt werden können, und die Nitrile beim Verseifen Ammoniak liefern, so schliessen die Reactionen 1. und 2. in der That den Abbau eines secundären Amins  $HN_2R$  zu einem primären  $H_2NR$  und zu Ammoniak in sich.

Die Verwirklichung dieses Gedankenganges hat sich als überraschend leicht erwiesen. Führt man dialkylirte Amide, welche als  $R_1$  einen Benzol-, substituirten Benzol- oder Naphtalin-Rest enthalten, in der kürzlich beschriebenen Weise in Amidchloride über und erhitzt dieselben, oder einfacher, lässt man  $PCl_5$  bei höherer Temperatur auf die Amide (im molekularen Verhältniss) einwirken, so findet eine Reaction statt, welche lediglich in einer Abspaltung von Chloralkyl besteht: bei kurzem Erhitzen auf eine nicht allzu hohe Temperatur tritt ein Molekül Chloralkyl aus, bei längerem Erhitzen und Anwendung höherer Temperaturen wird auch das zweite Molekül Chloralkyl

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 611 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 19 [1903].

eliminiert. Ist von den beiden an den Stickstoff gebundenen Alkylresten R der eine aromatischer Natur, so bleibt die Reaction selbstverständlich unter allen Umständen bei der Abspaltung eines Moleküls des Fettchloralkyls und Bildung des durch Hitze weiter nicht zerlegbaren, doppelt aromatischen Imidechlorids (z. B.  $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot C_6H_5$ ) stehen. Secundäre Fettbasen können dennach bis zum Ammoniak, fettaromatische bis zum primären aromatischen Amin abgebaut werden.

Der Verlauf der Reaction möge kurz an den folgenden sechs Beispielen erörtert werden.

Dimethylbenzamid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ <sup>1)</sup>.

Besser als durch Erhitzen des gegen Luftfeuchtigkeit so empfindlichen und daher schwer zu handhabenden Dimethylbenzamidchlorids lässt sich die Entalkylierung des Amids dadurch erreichen, dass man dasselbe mit Phosphorpentachlorid vermischt und das Gemenge am Rückflusskühler, geschützt gegen die Feuchtigkeit der Luft, auf eine die Wasserbadtemperatur übersteigende Temperatur (im Oel- oder Metall-Bad) erhitzt. Eine schwache Reaction zwischen den Componenten — von deneu nebenbei bemerkt, das  $PCl_5$  nicht gepulvert zu werden braucht — findet bereits gegen  $100^\circ$  statt, sie wird aber erst bei  $110^\circ$  (Badtemperatur) energisch. Das Gemisch verflüssigt sich, unter starkem Aufschäumen der gelb gefärbten Flüssigkeit entweicht stürmisch Chlormethyl — und es beginnt dank der Anwesenheit des gebildeten Phosphoroxychlorids ein energisches Sieden. Die Reaction bleibt im Wesentlichen bei der Bildung des Methylbenzimidochlorids,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot Cl$ , stehen, falls man mit der Temperatur über  $120^\circ$  nicht hinausgeht. Destilliert man nach etwa zweistündigem Erhitzen auf  $115-120^\circ$  die Reactionsmasse unter vermindertem Druck, so geht zuerst  $POCl_3$  weg und es folgt dann bei etwa  $80-105^\circ$  (10 mm) das durch etwas Benzonitril verunreinigte Imidechlorid, während nur ein geringer Rückstand im Destillirkolben zurückbleibt.

Da Methylbenzimidochlorid, wie v. Pechmann (l. c.) bereits gezeigt hat, schon beim Destilliren im Vacuum theilweise in Benzonitril übergeht, so verfährt man, um das Dimethylbenzamid möglichst vollständig in Monomethylbenzamid überzuführen, zweckmässig so, dass man die Reactionsmasse, ohne sie zu destilliren, nach dem Erkalten mit Eiswasser versetzt, nach dem Zerstören des Phosphoroxychlorids die Säure durch Alkali abstumpft und die in der Regel vorhandenen Spuren von Benzonitril mit Wasserdampf abblässt.

Aus dem Rückstand lässt sich nach dem Eindampfen und Alkalischmachen durch Aether in einer 70—80 pCt. der Theorie betragenden Menge ein Körper

<sup>1)</sup> In der letzten bereits citirten Abhandlung ist vergessen worden, darauf hinzuweisen, dass der in den Handbüchern angegebene Siedepunkt des Dimethylamides ( $255-257^\circ$ ) falsch ist: die reine Verbindung siedet bei  $272-273^\circ$ .

isoliren, der durch seinen Schmelzpunkt (75°) und Analyse sich als Monomethylbenzamid erweist.

Das Monomethylbenzamid, welches beiläufig bemerkt, in verdünnten Säuren und Wasser sehr leicht löslich ist, lässt sich am schnellsten durch Destillation im Vacuum reinigen; es siedet unter 11 mm Druck bei 167°.

0.1245 g Sbst.: 0.3249 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH.CH<sub>3</sub>. Ber. C 71.11, H 6.66.

Gef. » 71.02, » 6.64.

Geht man bei der Einwirkung des PCl<sub>5</sub> auf C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über 120° hinaus, so beginnt auch die Abspaltung des zweiten Moleküls Chlormethyl. Um sie vollständig zu machen, erhitzt man mehrere Stunden auf 160—170°. Man giesst nach dem Erkalten in Eiswasser, stumpft die Säure mit Alkali ab und bläst Wasserdampf durch. Mit dem Wasserdampf geht ein Oel über, welches durch seinen Geruch, Siedepunkt (190—191°) und seine Verseifbarkeit in Benzoësäure als Benzonitril leicht zu charakterisiren ist, während im Rückstand in einer — je nach der Dauer des Erhitzens geringeren oder grösseren Menge — das aus dem Nitril durch Polymerisation entstandene Kyaphenin zurückbleibt, welches nach einmaligem Umkristallisiren aus Benzol weiss ist und glatt bei 234° schmilzt. Die Ausbeute an den beiden Producten kommt der Theorie nahe.

#### Diäthylbenzamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

verhält sich gegen PCl<sub>5</sub> ganz ähnlich wie die dimethylirte Verbindung. Die — hier auch gegen 110° beginnende — Reaction führt, wenn man sie etwa 2 Stunden bei 120—130° vor sich gehen lässt, zur Bildung von Monoäthylbenzamid, welches, wie die monomethylirte Verbindung isolirt wurde. Man erhält den Körper zunächst als Oel, welches aber nach einmaligem Destilliren sehr schnell fest wird; nach dem Umkristallisiren aus Wasser zeigt er den Schmelzpunkt 67°.

0.1182 g Sbst.: 9.8 ccm N (110, 737 mm.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Ber. N 9.39. Gef. N 9.45.

Höhere Temperatur (175°) und längeres Erhitzen führen zu einem Gemenge von Kyaphenin und Benzonitril.

Methylphenylbenzamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.N(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), reagirt mit PCl<sub>5</sub> erst oberhalb 120°, wobei ein ähnliches Aufschäumen und Sieden der verflüssigten Masse, wie bei der Dimethylverbindung eintritt. Man kann beliebig lange und hoch erwärmen, ohne ein anderes Product ausser Benzanilidimidchlorid [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).Cl] zu isoliren; es genügt indessen, um die Reaction vollständig zu machen,

wenn man  $\frac{1}{2} - \frac{3}{4}$  Stunden auf  $150 - 160^\circ$  erwärmt. Entweder destillirt man dann das Imidechlorid im Vacuum ab, oder man verarbeitet die Reactionsmasse auf Benzylanilid, indem man sie mit Wasser versetzt und einige Minuten mit Wasserdampf behandelt. Das als graue bröcklige Masse zurückbleibende Amid kann entweder durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol, oder schneller durch einmaliges Destilliren unter verminderterem Druck gereinigt werden, wobei es unter Hinterlassung geringer Schmieren bei  $117 - 119^\circ$  (10 mm) übergeht und dann sofort bei  $161^\circ$  schmilzt. Denselben Siedepunkt zeigte auch ein zum Vergleich herangezogenes Präparat von reinem Benzylanilid.

Beim Verseifen des Productes wurde, wie zu erwarten war, reines primäres Anilin gewonnen.

Benzylphenylbenzamid,  $C_6H_5.CO.N(C_7H_7)(C_6H_5)$ .

Die Benzoylverbindung des Benzylanilins entsteht glatter als nach der alten Vorschrift von Fleischer<sup>1)</sup> durch Benzoylierung des Benzylanilins nach Baumann-Schotten. Die Verbindung ist auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar. Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid — die Reaction beginnt bei  $120^\circ$  und wurde durch längeres Erwärmen auf  $150 - 160^\circ$  zu Ende geführt — und Zersetzen durch Wasser liefert sie einerseits das mit Wasserdampf nicht flüchtige Benzylanilid, welches in derselben Weise, wie vorhin, gereinigt wurde, und andererseits das mit Wasserdampf flüchtige Benzylchlorid,  $C_7H_7.Cl$ , welches nach dem Trocknen bis auf den letzten Tropfen bei  $172 - 175^\circ$  überging. Die Ausbeute betrug 90 pCt.

Analog der Ueberführung des Dimethylbenzamids in Benzonitril lässt sich auch das

*p*-Bromdimethylbenzamid,  $Br.C_6H_4.CO.N(CH_3)_2$ ,

in das zugehörige Nitril überführen. Das noch nicht beschriebene Amid entsteht leicht aus *p*-Brombenzoylchlorid und Dimethylamin, wenn man die Benzollösung des Ersteren mit einer alkalischen Dimethylaminlösung schüttelt. Es ist in Wasser und in verdünnten Säuren schwerer löslich als das Dimethylbenzamid und löst sich spielend leicht in allen organischen Lösungsmitteln. Aus Aether wurde es beim langsamem Verdunsten in Form glänzender Krystalle vom Schmp.  $72^\circ$  erhalten.

0.2026 g Sbst.: 11.4 ccm N ( $18^\circ, 743$  mm).

$Br.C_6H_4.CO.N(CH_3)_2$ . Ber. N 6.14. Gef. N 6.34.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 138, 229 [1866].

Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid findet bei  $110-115^{\circ}$  eine energische, von starkem Aufschäumen begleitete Reaction statt, dann kocht die Flüssigkeit ruhig weiter bis  $140^{\circ}$ , wo ein zweites Mal ein Aufschäumen beobachtet werden konnte. Zum Schluss wurde noch einige Zeit bis  $170^{\circ}$  erwärmt, dann die erkaltete Masse mit Wasser zersetzt, die Flüssigkeit neutralisiert und mit Wasserdampf behandelt. Das bereits bekannte *p*-Brombenzonitril geht leicht über und erstarrt zum grossen Theil bereits im Kühler zu einer schneeweissen Krystallkruste. Es besitzt schwachen Benzonitrilgeruch und zeigte nach dem Trocknen den richtigen Schmp.  $113^{\circ}$ . Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation fand sich neben geringen Mengen von *p*-Brombenzoësäure, die wohl durch Verseifen gebildet worden war, in sehr kleiner Quantität ein fester, bräunlicher, in Alkali unlöslicher Körper, der sehr hoch schmilzt und wahrscheinlich das dem Kyaphenin entsprechende gebromte Product darstellt.

Behandelt man das vor kurzem (l. c.) von mir beschriebene

Dimethyl- $\alpha$ -naphthamid,  $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ ,

mit Phosphorpentachlorid, so findet erst bei  $150-160^\circ$  eine energische Einwirkung statt. Die bis  $190^\circ$  erwärmte Reactionsmasse lieferte beim Verarbeiten in der mehrfach erwähnten Weise ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel, welches in der Vorlage alsbald zu weissen Kristallen vom Schmelzpunkt  $37-38^\circ$  erstarnte und auch den glatten Siedepunkt ( $295-297^\circ$ ) des  $\alpha$ -Naphthonitrils zeigte.

0.1736 g Sbst.: 14.3 ccm N (20°, 748 mm).

$C_9H_7CN$ , Ber. N 9.15, Gef. N 9.26.

Die Ausbeute kam auch hier der theoretischen sehr nahe.

Die eben beschriebene Reaction besitzt, soweit es sich um aromatische Acidylverbindungen offener, secundärer Amine handelt, lediglich theoretisches Interesse; sie vervollständigt, indem sie secundäre Basen in primäre überzuführen gestattet, die Reihe von Reactionen, die in ihrer Gesamtheit eine vollständige Umkehrung des Hoffmann'schen Aufbaues alkylirter Ammoniak darstellen und hier kurz zusammengestellt werden mögen (als  $R_1$  ist der Phenylrest gewählt):

Ein praktisches Interesse dürfte sie — abgesehen vielleicht von einigen ganz speciellen Fällen — wohl kaum besitzen. Indessen auch dieser — auf den ersten Blick nur theoretisch nicht uninteressanten — Reaction lässt sich leicht eine Seite abgewinnen, die, wie es scheint, von sehr grosser praktischer Bedeutung ist: das ist ihre Anwendung auf ringförmig geschlossene Verbindungen. Der Uebergang eines Amids,  $R_1.CO.NR_2$ , in einen ringförmig gebauten Körper ist auf zwei Weisen denkbar: 1. entweder dadurch, dass eine Verknüpfung von  $R_1$  und  $R$  oder 2. eine Verknüpfung der beiden Alkyle  $R$  gedacht wird.

Der erste Fall ist bereits von O. Fischer und dessen Schülern<sup>1)</sup> am Beispiel der alkylirten Pyridone und Chinolone studirt worden,

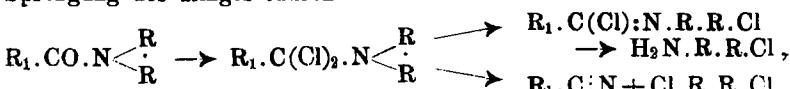


welche mit Phosphorpentachlorid unter Abspaltung von  $RCl$  in Chlorpyridine resp. Chlorchinoline übergehen,



die übrigens mit den gewöhnlichen Imidchloriden nur noch eine entfernte Verwandtschaft aufweisen.

Weit interessanter muss — wie man sofort erkennt — die Anwendung der Reaction auf ringförmige Verbindungen vom Typus  $R_1.CO.N \begin{smallmatrix} R \\ \swarrow \\ R \end{smallmatrix}$  sein: denn hier muss sie consequenter Weise zu einer Sprengung des Ringes führen:



und als Endproducte der Reaction müssen gechlorte Basen oder Dichloride zu fassen sein, welche die in der cyclischen Base  $HN \begin{smallmatrix} R \\ \swarrow \\ R \end{smallmatrix}$  ursprünglich enthaltene Kohlenstoffkette  $R-R$  enthalten. Diese Voraussetzung ist, wie ich kurz bemerken möchte, durch die bisherigen Versuche in überraschend glatter Weise bestätigt worden: die Chlorphosphorreaction führt in ihrer Anwendung auf aromatische Acylderivate cyclischer Basen zu einer neuen Aufspaltungsmethode stickstoffhaltiger Ringe und zu einer Reihe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 609 [1898]; 32, 1297, 1307 [1899]; 35, 3674 [1902].

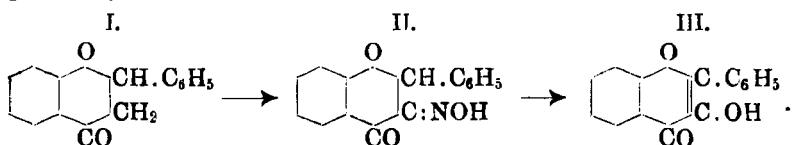
bisher äusserst schwer zugänglicher, für weitere Synthesen verwendbarer Körper. Ueber die betreffenden Versuche, durch welche ein neues und ausgedehntes Arbeitsfeld erschlossen worden ist, soll demnächst in einer Reihe zusammenhängender Mittheilungen berichtet werden.

424. St. v. Kostanecki und W. Szabrański: Synthese des Flavonols.

(Eingegangen am 11. Juli 1904.)

Im Anschluss an unsere vor kurzem erschienene Mittheilung<sup>1)</sup> über die Synthese des Flavanons (I) berichten wir heute über seine Ueberführung in das Flavonol (III), welche Verbindung als Muttersubstanz mehrerer gelber Pflanzenfarbstoffe, wie des Galangins, des Kämpferols, des Fisetins, des Quercetins u. A. von theoretischem Interesse ist.

Der von uns bei der Darstellung des Flavanons befolgte Weg ist derselbe, wie ihn Kostanecki und Lampe<sup>2)</sup> für die Synthese des 2-Oxy-flavonols gewählt haben. Das Flavanon wurde nitrosirt; das entstandene Isonitrosoflavanon (II) ergab beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydroxylamin das so lange gesuchte<sup>3)</sup> Flavonol:



Isonitroso-flavanon (Formel II).

Zu einer kochend heißen Lösung von 2 g Flavanon in etwa 150 ccm Alkohol setzt man 2.5 g Amylnitrit und 10 g Salzsäure (1.19) abwechselnd in kleinen Mengen hinzu. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung erhält man einen hellgelb gefärbten Niederschlag, der mit verdünnter Natronlauge ausgezogen wird. Hierbei geht das Isonitrosoflavanon in Lösung, während auf dem Filter das unangegriffene Flavanon zurückbleibt. Man säuert nun die alkalische Lösung mit Essigsäure an, filtrirt den ausgeschiedenen Niederschlag ab und löst ihn in ziemlich viel Benzol. Beim Erkalten der Benzol-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2634 [1904]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 773 [1904].

<sup>3)</sup> Kostanecki und Tambor, diese Berichte 35, 1679 [1902].