

überschüssigen Natrium abgegossen und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Die gelblich-zähe Na-Verbindung wurde mit 5 ccm Jodmethyl übergossen und nach Lösung 24 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Die mit Äther verdünnte Lösung wurde vom ausgeschiedenen NaJ getrennt und im Vakuum eingeeengt. Nach dem Auflösen des Sirups in 10 ccm Alkohol wurden 5 ccm $n/_{10}$ -HCl zugefügt und 20 Min. auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen und Animpfen fielen 0.4 g 2-Methyl-glucose-dibenzylmercaptal aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 191° schmolzen. Ein Mischschmp. mit aus dem Rohsirup hergestelltem 2-Methyl-glucose-dibenzylmercaptal zeigte keine Depression.

0.0817 g, zu 10 ccm in Pyridin gelöst, drehten im 2-dm-Rohr -1.75° . $[\alpha]_D^{25} = -107.10^\circ$ (Pacsu: -109°).

Aus den Mutterlängen waren keine krystallisierten, höher methylierten Produkte zu fassen.

Die 2-Monomethyl-glucose ist aus der Mono-aceton-verbindung entstanden, in der mithin das Aceton in 5.6-Stellung sitzt.

67. Albrecht Heymons: Imid- und Amidchloride nicht-aromatischer Säuren. Über eine neue Methode zur Darstellung substituierter Glyoxaline (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. Main.]

(Eingegangen am 13. Januar 1932.)

Die von der Essigsäure sich ableitenden Imidchloride $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{R}'$ sind — mit Ausnahme derjenigen, bei denen R' ein *o*-substituierter Benzolrest ist¹⁾ — sehr unbeständig und gehen leicht in die salzsauren Salze basischer Verbindungen über. Die Annahme Wallachs²⁾, daß sich dabei 2 Mol. unter Bildung einer C—C-Bindung vereinigen, wurde durch die Arbeiten J. v. Brauns³⁾ widerlegt, der am Beispiel des Acetanilid-imidchlorides nachweisen konnte, daß sich der Chlorwasserstoff-Austritt zwischen Kohlenstoff und Stickstoff abspielt, wobei das eine Molekül in der tautomeren Form reagiert ($\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$):



Das dabei entstehende Chlorvinyl-*N*, *N'*-diphenyl-amidin ist eine bei gewöhnlicher Temperatur durchaus beständige Verbindung, erleidet aber beim Erwärmen eine spontan verlaufende Umwandlung, deren Verlauf noch nicht geklärt werden konnte.

Es erhob sich nun die Frage, ob auch ein am Stickstoff aliphatisch substituiertes Imidchlorid gleichfalls in eine entsprechende Base übergeht, und weiter, wie diese, sicher sehr reaktionsfähige, Verbindung sich beim Erwärmen verhalten wird. Diese Frage hat auch seiner Zeit Wallach⁴⁾

¹⁾ J. v. Braun u. Mitarbeiter, B. 63, 498 [1930], 64, 2465 [1931].

²⁾ A. 184, 1 [1877].

³⁾ B. 60, 92 [1927].

⁴⁾ loc. cit., S. 108.

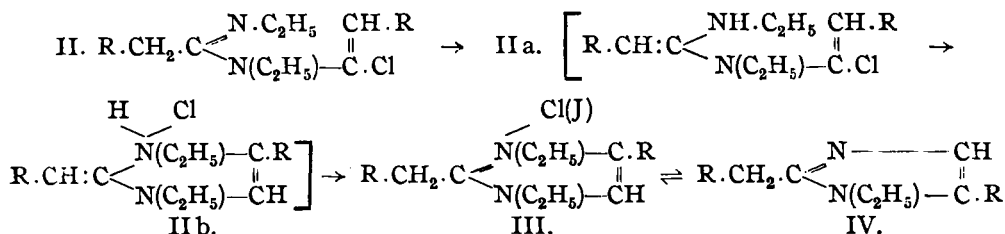
am Beispiel des Acet-äthylimidchlorides zu prüfen versucht, konnte aber wegen der dabei auftretenden experimentellen Schwierigkeiten zu keinen klaren Resultaten gelangen.

Da zu erwarten war, daß sich die Aufarbeitung einfacher gestalten wird, wenn man an Stelle des Essigsäure-Restes den einer Fettsäure mit größerem Molekulargewicht verwendet, wurde zunächst als Ausgangsmaterial das Äthylamid der Önanthsäure, $C_8H_{13} \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, benutzt. Beim Umsetzen mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid entstand zuerst das sehr unbeständige Amidchlorid, das rasch in das Imidchlorid überging. Es zeigte sich, daß die Versuchs-Bedingungen so gewählt werden müssen, daß die Imidchlorid-Bildung nicht eher eintritt, als bis sich die langsamer verlaufende Umsetzung zum Amidchlorid vollzogen hat. Denn haben sich schon Imidchlorid-Moleküle gebildet, während noch unverbrauchter Chlorphosphor im Reaktionsgemisch vorhanden ist, so reagiert dieser leichter mit dem Imidchlorid, und ein Teil des Ausgangsmaterials bleibt unverändert. (Das Imidchlorid wird dabei chloriert, und zwar lagert sich das Chlor nach den Untersuchungen J. v. Brauns⁵⁾ an die Doppelbindung der tautomeren Form $R \cdot CH : C(Cl) \cdot NH \cdot R'$ an.) Bei den angewandten Versuchs-Bedingungen ließ sich diese Nebenreaktion sehr stark einschränken, und es entstand aus dem Imidchlorid fast quantitativ das Chlorhydrat einer Base $C_{18}H_{35}N_2Cl$, deren Konstitution sich aus dem Verhalten gegen Alkalien und Säuren ergab.

Die unter nicht zu energischen Bedingungen ausgeführte Umsetzung mit Alkali lieferte Önanthsäure-äthylamid zurück, während bei der Verseifung mit starken Säuren 2 Mol. Önanthsäure und 2 Mol. Äthylamin-Salz entstanden. Die Base mußte demnach das Atomskelett des Önanthsäure-äthylamides enthalten, wobei 2 Mol. durch eine C—N-Bindung verknüpft sein dürften. Demnach war hier die Umsetzung ganz analog wie beim Acetanilid-imidchlorid verlaufen und hatte zur Bildung eines Chlorheptenyl-önanth-*N,N'*-diäthylamidins (I; $R = C_5H_{11}$; $R' = C_2H_5$) geführt, dessen nähere Untersuchung folgende Ergebnisse lieferte: Während die Base aus Acetanilid-imidchlorid bei Zimmer-Tempeartur unverändert haltbar ist, trat bei der Base $C_{18}H_{35}N_2Cl$ eine langsam fortschreitende Veränderung ein, die sich beim Erwärmen auf 100° mit großer Heftigkeit und unter starker Wärme-Entwicklung vollzog. Dabei entstand eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung, die sich als das Chloräthylat einer tertiären Base erwies; bei weiterem Erwärmen wurde Chloräthyl abgespalten, und es hinterblieb die sehr beständige Base $C_{16}H_{30}N_2$. Diese ließ sich im Gegensatz zum Chloralkenyl-amidin nicht mehr durch Alkalien und Säuren verseifen und lieferte ein Jodäthylat, das mit dem aus dem Chloräthylat durch Ersatz des Cl gegen J dargestellten Jodäthylat identisch war. Es war demnach bei der Chloräthyl-Abspaltung keine weitere Umlagerung eingetreten, und man muß schließen, daß bereits bei der Bildung des quartären Chlorides Ringschluß zu einem stabilen System stattgefunden hat. Diese Umformungen finden ihre einfachste Deutung in den Formeln

⁵⁾ A. 453, 113 [1927].

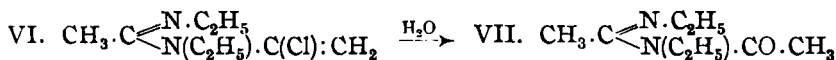
II–IV ($R = C_5H_{11}$), und man kommt zu dem überraschenden Ergebnis, daß hier ein Glyoxalin-Derivat entstanden ist:



Die hierbei angenommene Zwischenstufe IIb, die außerdem noch die intermediäre Bildung eines Vier-Ringes und darauf folgende Erweiterung unter gleichzeitiger Wanderung eines H-Atoms voraussetzt, ließ sich nicht isolieren.

Da die Möglichkeit, die Umlagerung bei einer Zwischenstufe aufzuhalten, sich eher bei einer Base vom Typus V zu bieten schien, wurden die Verhältnisse noch bei einer Chloralkenylbase untersucht, die sich vom Isobuttersäure-äthylamid ($R = CH_3$) ableitet. Es zeigte sich aber, daß diese Verbindung sich erst bei höheren Temperaturen verändert und dabei eine tiefgreifende Zersetzung erleidet.

Zur Beweisführung wurde zunächst versucht, das einfachste, auf diesem Wege mögliche Glyoxalin darzustellen, das bei gleichem Reaktionsverlauf aus dem Äthylamid der Essigsäure entstehen mußte. Es war zu erwarten, daß sich hierbei zuerst eine Chlorvinylbase $C_8H_{15}N_2Cl$ (VI) bildet, die dann nach der Umlagerung zum Chloräthylat und darauf folgender Abspaltung von Chloräthyl in das bereits bekannte⁶⁾ 1-Äthyl-2-methylglyoxalin übergeht (II–IV; $R = H$). Die hierüber vorliegenden Versuche Wallachs⁷⁾ hatten indessen zu anscheinend ganz anderen Resultaten geführt: er konnte wohl das Platinsalz einer Base isolieren, die den Analysen-Werten nach ohne Zweifel die Chlorvinylbase war, erhielt aber bei dem Versuch, die Base selbst zu fassen, über ein Zwischenprodukt von nicht zu ermittelnder Zusammensetzung als Endprodukt *N, N'*-Diäthyl-acetamidin. Eine Wiederholung dieser Versuche ergab folgendes Bild: die zunächst entstehende Chlorvinylbase war so empfindlich gegen Alkalien, daß es sich selbst bei Anwendung der mildesten Versuchs-Bedingungen nicht vermeiden ließ, daß der größte Teil bereits beim Abscheiden der freien Base der Hydrolyse anheimfiel. Dabei entstand zunächst die Acetylverbindung VII, deren Eigenschaften und Analysen-Werte mit den von Wallach für sein Zwischenprodukt angegebenen übereinstimmen:



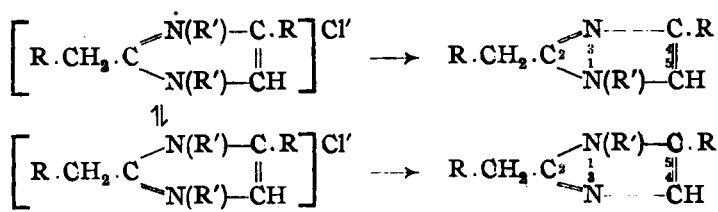
Die weitere Hydrolyse führt dann, je nach den Versuchs-Bedingungen, zum Essigsäure-äthylamid oder zum *N, N'*-Diäthyl-acetamidin.

Die bei vorsichtigem Arbeiten in geringer Menge zu erhaltende Chlorvinylbase ließ sich, wie erwartet, zu einem Chloräthylat umlagern, das nach der Abspaltung von Chloräthyl in eine tertiäre Base überging, die sich mit dem 1-Äthyl-2-methylglyoxalin als identisch erwies.

⁶⁾ A. 214, 314 [1882].

⁷⁾ loc. cit.

Diese Umformungen wurden noch auf eine Reihe weiterer Beispiele der aliphatischen und fettaromatischen Reihe ausgedehnt, wofür zwei Gesichtspunkte maßgebend waren: einmal sollte festgestellt werden, in welchem Umfange sich die bei der Umsetzung des Essigsäure-äthylamides eingetretenen Schwierigkeiten noch bei anderen Verbindungen bemerkbar machen. Es zeigte sich, daß die Alkali-Empfindlichkeit der Chloralkenylbasen nicht nur mit zunehmender Größe des Säurerestes — bereits die Chloralkenylbase aus Propionsäure-äthylamid ließ sich in weit besserer Ausbeute fassen —, sondern auch mit wachsender Kohlenstoffzahl des an den Stickstoff gebundenen Restes abnimmt. So konnte das Benzylamid der Essigsäure fast quantitativ in das Chlorvinyl-*N,N'*-dibenzyl-acetamidin übergeführt werden, das sich auch glatt zum Chlorbenzylat umlagern ließ. Bei weiteren Versuchen sollte festgestellt werden, ob die Abspaltung des Chloralkyls stets zu einem einheitlichen Glyoxalin führt. Da die quartären Salze der Glyoxaline in zwei tautomeren Formen⁶⁾ reagieren können, ist bei der Spaltung — mit Ausnahme der von der Essigsäure sich ableitenden quartären Chloride ($R = H$) — die Möglichkeit der Bildung von 1.2.4- und 1.2.5-substituierten Glyoxalinen gegeben:



Bereits bei den ersten Versuchen, ausgehend vom Önanthensäure-äthylamid, hatte es sich gezeigt, daß das aus dem scharf schmelzenden Chlor-äthylat gebildete Glyoxalin keinen einheitlichen Siedepunkt besaß und auch keine festen Derivate lieferte. Auch die leichter in krystalliner Form zu erhaltenden Derivate der Glyoxalinbasen aus Capronsäure- und Phenyl-essigsäure-äthylamid schmolzen unscharf, und es ließ sich durch fraktionierte Krystallisation der Pikrate nachweisen, daß hier in der Tat ein Gemisch zweier Isomerer vorlag.

Der Übergang der Chloralkenylbasen in Glyoxalin-Derivate wird wohl auch eine Deutung zulassen für eine seit langer Zeit bekannte, in ihrem Verlauf aber noch vollkommen ungeklärte Reaktion: die Bildung der Wallachschen „Oxaline“ aus den substituierten Amiden der Oxalsäure⁷⁾. Es ist anzunehmen, daß diese Umsetzung über ähnliche Zwischenstufen verläuft, und es soll durch eine nähere Untersuchung gezeigt werden, welche Zusammenhänge hier bestehen.

Hrn. Prof. v. Braun danke ich herzlichst für sein Interesse und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

⁶⁾ Pyman, Journ. chem. Soc. London **97**, 1815 [1910]; vergl. Sarrasin, Helv. chim. Acta **6**, 370 [1923].

⁷⁾ loc. cit.

Beschreibung der Versuche.

I. Önanthsäure-äthylamid.

[α -Chlor- α -heptenyl]-önanth-*N*, *N'*-diäthylamidin (I; $R = C_5H_{11}$, $R' = C_2H_5$): Das als Ausgangsmaterial dienende Äthylamid — aus Önanthsäurechlorid und Äthylamin in ätherischer Lösung — stellt eine farblose dicke Flüssigkeit dar, die unter 15 mm bei 154° siedet.

0.1196 g Sbst.: 8.99 ccm N (19°, 754 mm). — $C_8H_{18}ON$. Ber. N 8.91. Gef. N 8.72

In Benzol-Lösung werden 10 g Äthylamid unter Umschütteln und Kühlung mit Eis in kleinen Portionen mit 13.3 g (1 Mol.) Phosphorpentachlorid versetzt, das unter schwacher Erwärmung langsam in Lösung geht. Erwärmt man dann auf dem Wasserbade, so tritt eine starke Salzsäure-Entwicklung ein, die nach einigen Minuten beendet ist. Nach dem Absaugen des Benzols und der Hauptmenge des Phosphoroxychlorids hinterbleibt ein dickes, gelbliches Öl, das zuerst auf Eis gegossen und zur Vervollständigung der Hydrolyse noch kurz auf dem Wasserbade erwärmt wird. Beim Erkalten und auch auf Zusatz von mehr Wasser scheidet sich aus der Lösung ein gelbliches, leichtes Öl ab, das mit der Lösung gemeinsam mit Äther durchgeschüttelt wird. Da das Öl in Äther unlöslich ist, bilden sich dabei 3 Schichten, von denen die obere Äther-Schicht für sich abgetrennt wird. Darin sind ca. 1 g Ausgangsmaterial neben etwas α -gechlortem Äthylamid enthalten, das durch weitere Chlorierung des Imidchlorids entstanden ist. Das in Äther unlösliche Öl besteht aus dem Chlorhydrat des Chloralkenyl-amidins, das sich zum Teil aus der sauren Lösung abgeschieden hat, und kann durch Zusatz von viel Wasser oder von etwas konz. Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden.

Das Öl, wie auch die wäßrige Lösung liefern ein orangefarbenes Platinsalz, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure bei 119° schmilzt.

5.295 mg Sbst.: 0.990 μ g Pt. — $C_{38}H_{74}N_4Cl_8Pt$. Ber. Pt 18.69. Gef. Pt 18.75.

Zur Gewinnung der freien Base wird das Öl gemeinsam mit der Lösung unter starker Kühlung mit verd. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Aus der zunächst entstehenden klaren Lösung scheidet sich ein farbloses Öl ab, das möglichst rasch in Äther aufgenommen wird. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat — bereits durch Kaliumcarbonat wird die Base langsam unter Abscheidung von Kaliumchlorid zersetzt — und dem Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck bei etwa 30° bleiben 7.9 g einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit zurück, die sich bereits nach wenigen Stunden unter Abscheidung eines schweren, braunen Öles verändert.

0.1417 g Sbst.: 0.3549 g CO_2 , 0.1388 g H_2O . — 0.1744 g Sbst.: 0.0800 g AgCl.
 $C_{18}H_{35}N_3Cl$. Ber. C 68.62, H 11.21, Cl 11.27. Gef. C 68.32, H 10.95, Cl 11.35.

3 g Base lieferten bei der Verseifung — 2-stdg. Erhitzen mit 30 ccm konz. Salzsäure im Rohr auf 170° — 2.15 g (ber. 2.48 g) Önanthsäure und 1.60 g Äthylaminchlorhydrat (ber. 1.74 g).

Chloräthylat des 1-Äthyl-2-hexyl-4(5)-amyl-glyoxalins (III; $R = C_5H_{11}$): Erwärmt man die Chloralkenylbase auf dem Wasserbade, so tritt bald eine Trübung auf, und die Flüssigkeit verwandelt sich plötzlich unter starker Wärme-Entwicklung in ein zähes, hellbraunes Öl, das nunmehr

in Äther unlöslich ist und bei mehrfachem Verreiben zu weißen, sehr hygroskopischen Krystallen vom Schmp. 99° erstarrt.

0.1370 g Sbst.: 0.3431 g CO_2 , 0.1340 g H_2O . — 0.1521 g Sbst.: 0.0698 g AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 68.62, H 11.21, Cl 11.27. Gef. C 68.32, H 10.94, Cl 11.33.

Das in Wasser schwerer lösliche Jodäthylat krystallisiert aus Alkohol-Äther in weißen Blättchen, die bei 81° schmelzen.

0.1224 g Sbst.: 7.20 ccm N (18° , 761 mm). — 0.1135 g Sbst.: 0.0663 g AgJ.

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{J}$. Ber. N 6.88, J 31.23. Gef. N 6.91, J 31.57.

Das orangefarbte Platinsalz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 130° .

I-Äthyl-2-hexyl-4(5)-amyl-glyoxalin (IV; $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$): Erhitzt man das Chloräthylat über seinen Schmelzpunkt — zweckmäßig unter vermindertem Druck —, so wird Chloräthyl abgespalten, und man gewinnt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die nach dem Aufnehmen in Äther, Abfiltrieren von einer geringen Menge unlöslichen Rückstandes und Entfernen des Äthers bei 190 – 200° (15 mm) siedet. Bei nochmaliger Destillation erhält man die Base als ein farbloses, dickflüssiges Öl vom Sdp.₁₅ 193 – 199° (70% d. Th.).

0.1145 g Sbst.: 0.3229 g CO_2 , 0.1240 g H_2O . — 4.135 mg Sbst.: 0.394 ccm N (22° , 751 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2$. Ber. C 76.69, H 12.08, N 11.19. Gef. C 76.91, H 12.11, N 11.15.

Pikrat, Chlorhydrat und auch das Oxalat waren nicht in fester Form zu erhalten. Das Jodäthylat zeigte den gleichen Schmp. (81°), wie das aus dem Chloräthylat dargestellte und ergab damit auch keine Schmelzpunkts-Depression.

Die Base blieb sowohl beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr bis auf 170° , wie auch bei längerem Kochen mit starker Kalilauge unverändert.

II. Capronsäure-äthylamid¹⁰⁾.

Das als Ausgangsmaterial verwandte Äthylamid stellt ein dickflüssiges Öl dar, das bei 152 – 154° (14 mm) siedet.

0.1130 g Sbst.: 9.85 ccm N (19° , 752 mm). — $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{ON}$. Ber. N 9.78. Gef. N 10.08.

[α -Chlor- α -hexenyl]-capron-*N,N'*-diäthylamidin (I; $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$): 10 g Äthylamid werden mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid umgesetzt und ergeben 8.5 g (85%) Chloralkenylbase als schwach braun gefärbtes, dickes Öl, das sich bei Zimmer-Temperatur nur langsam umlagert.

Das Platinsalz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 127° .

6.135 mg Sbst.: 1.210 mg Pt. — $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 19.84, Gef. Pt 19.72.

Das Chloräthylat des 1-Äthyl-2-amyl-4-butyl-glyoxalins bildet sich quantitativ beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Sehr zähes Öl, das nicht krystallin wurde.

Das Platinsalz wird in orangefarbenen Krystallen vom Schmp. 135° erhalten.

I-Äthyl-2-amyl-4(5)-butyl-glyoxalin (IV; $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$): Die Destillation des quartären Salzes liefert die Base in einer Ausbeute von 82%, als farblose, bei 168 – 174° (14 mm) siedende Flüssigkeit.

5.090 mg Sbst.: 0.534 ccm N (10° , 770 mm). — $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2$. Ber. N 12.58. Gef. N 12.94.

Chlorhydrat und Oxalat fielen ölig aus. Das Pikrat — mit kaltgesättigter, wäßriger Pikrinsäure gefällt — schmolz unscharf von 67 – 78° . Durch fraktionierte

¹⁰⁾ Nach Versuchen von Hrn. stud. W. Rohland.

Krystallisation aus Alkohol wurde es in ein bei 96° schmelzendes, in Äther schwer lösliches Pikrat und in ein in Äther leichter lösliches Pikrat vom Schmp. 71° zerlegt.

5.300 mg Pikrat vom Schmp. 96°: 0.666 ccm N (14°, 764 mm).

$C_{20}H_{22}N_5O_7$. Ber. N 15.51. Gef. N 15.10.

6.110 mg Pikrat vom Schmp. 71°: 0.774 ccm N (10°, 769 mm).

$C_{20}H_{22}N_5O_7$. Ber. N 15.51. Gef. N 15.46.

III. Phenyl-essigsäure-äthylamid.

β -Chlorstyryl-phenylacet-*N,N'*-diäthylamidin (I; $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$): Die in einer Ausbeute von 75% erhaltene Chloralkenylbase veränderte sich bereits bei Zimmer-Temperatur so schnell, daß sie nicht als solche gefaßt werden konnte.

Das Platinsalz, das vor dem Ausfällen der Base aus der sauren Lösung erhalten wurde, schmolz bei 171° unt. Zers.

7.785 mg Sbst.: 1.400 mg Pt. — $C_{40}H_{48}N_4Cl_2Pt$. Ber. Pt 18.39. Gef. Pt 17.98.

1-Äthyl-2-benzyl-4(5)-phenyl-glyoxalin (IV; $R = C_6H_5$): Die Umlagerung wurde in Toluol-Lösung vorgenommen, da sie ohne Verdünnungsmittel bei 100° unter teilweiser Verharzung zu heftig verläuft. Das Chloräthylat bildete eine amorphe, glasharte Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war. Die Abspaltung von Chloräthyl führte zu einem dickflüssigen Öl, das unter 14 mm von 225—235° überging.

0.1307 g Sbst.: 12.45 ccm N (25°, 758 mm). — 0.1261 g Sbst.: 0.3826 g CO_2 , 0.0747 g H_2O .

$C_{18}H_{18}N_2$. Ber. C 82.41, H 6.92, N 10.69. Gef. C 82.75, H 6.62, N 10.91.

Das zuerst ölig ausfallende Pikrat erstarrte zu Krystallen, die unscharf von 127 bis 140° schmolzen. Durch fraktionierte Krystallisation wurde das Gemisch in ein Pikrat vom Schmp. 155—157° (das die Hauptmenge ausmachte) und in ein Pikrat vom Schmp. 133—135° zerlegt.

IV. Essigsäure-äthylamid.

Chlorvinyl-acet-*N,N'*-diäthylamidin (V): In Abänderung der von Wallach (loc. cit.) angegebenen Versuchs-Bedingungen wurde auch hier die Umsetzung in Benzol-Lösung vorgenommen und der Chlorphosphor sehr langsam und unter guter Kühlung zugegeben. Das Amidchlorid erwies sich noch unbeständiger als bei den Äthylamiden der höhermolekularen Fettsäuren, und es ließ sich nicht verhindern, daß ein Teil des Chlorphosphors mit bereits entstandenem Imidchlorid reagierte; außerdem kam noch hinzu, daß im Reaktionsgemisch noch vorhandenes Äthylamid durch die bei der Imidchlorid-Bildung freiwerdende Salzsäure in Essigsäure und *N,N'*-Diäthyl-acetamidin¹¹⁾ gespalten wurde.

Es wird daher nach dem Eintragen des Phosphorpentachlorids das Reaktionsgemisch so lange unter Kühlung mit fließendem Wasser geschüttelt, bis eine klare Lösung entsteht. Dann wird langsam bis auf 60° erwärmt, wobei eine gleichmäßige, etwa 10 Min. anhaltende Chlorwasserstoff-Entwicklung eintritt¹²⁾. Nach dem Abdestillieren des Benzols und des Phosphoroxychlorids unter vermindertem Druck bleibt ein dickes, dunkelgelbes Öl

¹¹⁾ Wallach, B. 15, 208 [1882].

¹²⁾ Erwärmt man auf dem Wasserbade, so färbt sich nach kurzer Zeit die anfänglich gelbe Lösung dunkelrot, und es findet unter erneuter HCl-Entwicklung eine weitere, noch nicht geklärte Umsetzung statt.

zurück, aus dem durch Verreiben mit Äther eine kleine Menge Acetylchlorid neben Phosphoroxychlorid entfernt wird. Löst man das Öl in Eiswasser, so werden die in der Nebenreaktion entstandenen Imidchloride hydrolysiert und lassen sich durch mehrfaches Ausäthern abtrennen. Die wäßrige Lösung enthält das Chlorhydrat der Chlorvinylbase, deren bereits von Wallach beschriebenes Platinsalz in orangefarbenen Krystallen vom Zers.-Pkt. 188° erhalten wurde.

0.257 mg Sbst.: 2.145 mg Pt. — $C_{16}H_{22}N_4Cl_2Pt$. Ber. Pt 25.71, Gef. Pt 25.97.

Die Isolierung der freien Base bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da dieselbe sich als in Wasser sehr leicht löslich erwies und im alkalischen Medium selbst bei tiefen Temperaturen sehr schnell hydrolysiert wurde. Es war daher auch bei Anwendung sehr milder Bedingungen nicht möglich, die Hydrolyse vollkommen zu verhindern, und die Base ließ sich nur dann in kleiner Menge fassen, wenn die Lösung des salzsauren Salzes bei -10° mit verd. Ammoniak alkalisch gemacht und sofort ausgeäthert wurde. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers bei 30° hinterblieb ein basisch riechendes Öl, das etwas Chlorvinylbase enthielt, in der Hauptmenge aber bereits aus der durch Hydrolyse entstandenen halogen-freien Verbindung bestand.

Versetzt man eine Probe des Öles in salzsaurer Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure, so krystallisiert zuerst das Platinsalz der Chlorvinylbase (Zers.-Pkt. 188°) aus, worauf sich dann nach einigen Stunden Krystalle vom Schmp. 161° abscheiden, die sich mit dem weiter unten beschriebenen Platinsalz der halogen-freien Verbindung als identisch erwiesen.

Da die Gewinnung größerer Mengen Chlorvinylbase auf diesem Wege nicht durchzuführen war, wurde versucht, die Abscheidung aus dem Chlorhydrat mit Hilfe von Pyridin oder Dimethyl-anilin vorzunehmen. Das scheiterte aber daran, daß sich die Chlorvinylbase an die tertiären Basen unter Bildung schwer zu reinigender quartärer Verbindungen anlagerte.

1-Äthyl-2-methyl-glyoxalin (IV; R = H): Erwärmt man das Gemisch von Chlorvinylbase und Hydrolysenprodukt auf dem Wasserbade, so lagert sich erstere rasch ins Chloräthylat um, das sich in weißen, sehr hygroskopischen Krystallen abscheidet, die durch Auswaschen mit Äther abgetrennt werden. Im Vakuum über den Schmelzpunkt erhitzt, lieferten sie eine sehr unscharf siedende Base, die sich von einer hartnäckig anhaftenden, halogen-haltigen Verbindung nicht befreien ließ, aber als Pikrat in reiner Form erhalten werden konnte, das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 171° krystallisierte.

0.1371 g Sbst.: 0.2121 g CO_2 , 0.0445 g H_2O . — 4.268 mg Sbst.: 0.771 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{12}H_{13}N_5O_7$. Ber. C 42.50, H 3.76, N 20.62. Gef. C 42.19, H 3.64, N 20.54.

Mit einer Probe des Pikrats¹³⁾ vom 1-Äthyl-2-methyl-glyoxalin (Schmp. 171°; Sarrasin gibt den Schmp. 168–169° an) ergab sich keine Schmelzpunkts-Depression.

Acetyl-acet-N, N'-diäthylamidin (VI): Die von dem Chloräthylat abgetrennte Äther-Lösung des Hydrolysenproduktes lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers eine schwach basisch riechende, in Wasser leicht

¹³⁾ Sarrasin, *Helv. chim. Acta* 7, 722 [1924].

lösliche Flüssigkeit, die unter 12 mm bei 102–103° siedete. Sowohl die Base, als auch das bei 161° unt. Zers. schmelzende Platinsalz lieferten die gleichen Analysenwerte, die Wallach für die halogen-freie Verbindung angegeben hat, die er beim Versuch, die Chloralkenylbase mittels Alkalis abzuscheiden, erhielt.

0.1281 g Sbst.: 0.2900 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₈H₁₆ON₂. Ber. C 61.50, H 10.33. Gef. C 61.76, H 10.34.

Platinsalz: 3.130 mg Sbst.: 3.060 mg CO₂, 1.420 mg H₂O. — 6.085 mg Sbst.: 1.645 mg Pt.

C₁₀H₂₄O₂N₄Cl₆Pt. Ber. C 26.58, H 4.74, Pt 27.03. Gef. C 26.67, H 5.08, Pt 27.03.

Pikrat und Chlorhydrat fielen ölig aus. Das Pikrolonat schied sich aus der alkohol. Lösung in schwach gelben Krystallen vom Schmp. 198° ab.

Setzt man die Acetylverbindung mit 1 Mol Phosphorpentachlorid um, so wird sie in das Chlorhydrat der Chlorvinylbase zurückverwandelt, das als Platinsalz charakterisiert wurde.

Die Verseifung der Acetylverbindung liefert das bereits von Wallach erhaltene Diäthyl-acetamidin, während beim Erwärmen mit verd. Sodalösung Acet-äthylamid gebildet wird.

V. Propionsäure-äthylamid.

[α-Chlor-propenyl]-propion-*N, N'*-diäthylamidin (I; R = CH₃, R' = C₂H₅): Die Darstellung dieser Base wurde unter den beim Essigsäure-äthylamid beschriebenen Bedingungen vorgenommen. Auch hier trat beim Abscheiden der Base zum Teil Hydrolyse ein; so enthielt das Gemisch nur 8.3% Cl, während sich für die Chloralkenylbase 17.5% berechnen. (Wird an Stelle von Ammoniak mit Sodalösung alkalisch gemacht, so erhält man ausschließlich das Hydrolysenprodukt. Ausbeute 86%.)

Das Platinsalz der Chloralkenylbase krystallisierte in orange-farbenen Blättchen vom Schmp. 195°.

8.845 mg Sbst.: 2.080 mg Pt. — C₂₀H₄₀N₄Cl₆Pt. Ber. Pt 23.94. Gef. Pt 23.52.

Chloräthylat des 1.2-Diäthyl-4-methyl-glyoxalins (III; R = CH₃): Die Umlagerung vollzieht sich sehr rasch beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Das quartäre Salz scheidet sich zuerst als dickes Öl ab, das dann zu weißen Krystallen vom Schmp. 103° erstarrt.

0.1444 g Sbst.: 0.1045 g AgCl. — C₁₀H₁₈N₂Cl. Ber. Cl 17.51. Gef. Cl 17.90.

1.2-Diäthyl-4(5)-methyl-glyoxalin (IV; R = CH₃): Bei der thermischen Spaltung entstand eine bei 103–112° (14 mm) siedende Base, die noch eine geringe chlorhaltige Verunreinigung enthielt (Gef. N 19.52. Ber. N 20.28).

Da hier ein Gemisch zweier Isomerer vorlag, schmolzen das Chlorhydrat und das Pikrat sehr unscharf.

Propionyl-propion-*N, N'*-diäthylamidin: Die als Nebenprodukt entstehende Acylverbindung stellt ein farbloses Öl von basischem Geruch dar, das unter 13 mm bei 113–116° siedet.

0.1266 g Sbst.: 17.10 ccm N (20°, 738 mm). — C₁₀H₂₀ON₂. Ber. N 15.21. Gef. N 15.28.

Das Chlorhydrat schied sich ölig ab. Das hellgelbe Pikrat schmilzt bei 76°.

VI. Essigsäure-benzylamid.

Chlorbenzylat des 1-Benzyl-2-methyl-glyoxalins: Im Gegensatz zu den Basen aus Acet- und Propionyl-äthylamid trat beim Abscheiden der Base mit verd. Ammoniak keine Hydrolyse ein. Es wurden ca. 70% der zu erwartenden Menge als dickflüssiges Öl erhalten, das sich sehr rasch bei Zimmer-Temperatur in das quartäre Salz umlagerte. Das nur schwach hygroskopische Chlorbenzylat krystallisierte aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 208°.

0.1588 g Sbst.: 0.0743 g AgCl. -- $C_{16}H_{19}N_2Cl$. Ber. Cl 11.87. Gef. Cl 11.57.

Die thermische Zersetzung ließ sich hier wegen des hohen Schmelzpunktes schlecht durchführen, auch konnte nicht vermieden werden, daß sich die Komponenten zum größten Teil wieder in der Vorlage vereinigten.

68. Alexander Müller: Kuppelung der Oxy-anthrachinone mit Salicin.

[Aus d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut, Tihany.]

(Eingegangen am 8. Januar 1932.)

Das Studium der Zucker-Verbindungen der Oxy-anthrachinone führte zu der Erkenntnis, daß der Anthrachinon-Rest mit Ammoniak beständige stickstoff-haltige Produkte liefert, falls die aktive Gruppe der Hydroxyl-Carbonyl-Komplexe (9)-1.2 oder 1-(9)-8 durch Zucker besetzt ist¹⁾. Ist dagegen das besetzende Radikal ein einfacher Alkylrest, oder ist das glucosylierte Hydroxyl aus den Stellen 2 bzw. 8 nach 3 oder 7 oder noch weiter verschoben, also der Innerkomplex zerstört, so entstehen mit Ammoniak unter den angewendeten Versuchs-Bedingungen nur die unbeständigen, meistens schon an der Luft zerfallenden Ammoniumsalze²⁾.

Das Verhalten eines Oxy-anthrachinon-Abkömmlings gegen Ammoniak ist also einerseits durch die mögliche Innerkomplex-Bildung, anderseits aber auch durch die Besetzung des aktiven Hydroxyls in diesem Innerkomplex bestimmt. Ob hier auch die Art und der Aufbau, oder lediglich die „Schwere“, d. h. Molgewicht und Raum-Erfüllung, des besetzenden Radikals die Reaktionsfähigkeit dem Ammoniak gegenüber beeinflusst, soll einstweilen dahingestellt bleiben. Wie aus der Literatur zu entnehmen ist, wirken die meisten, bisher bekannten Radikale in den aktiven Hydroxylen, soweit sie auf diese Eigenschaft überhaupt geprüft worden sind, nicht im Sinne der Stickstoff-Stabilisierung durch gemeinsame Betätigung des α -Hydroxyls und des ihm benachbarten Carbonyls im Anthrachinon-Kern. Dies ist bis jetzt unter den verwendeten Versuchs-Bedingungen eigentlich nur für die Zuckergruppe experimentell festgelegt.

Vergleicht man nun die Oxy-anthrachinon-glucoside miteinander, so läßt sich erkennen, daß bei dem Alizarin-glucosid (I) und dem Xanthopurpurin-glucosid (II), ebenso wie auch bei dem Chrysazin-glucosid

¹⁾ E. Glaser, O. Kahler, B. **60**, 349 [1927]; A. Müller, B. **64**, 1057, 1410 [1931].

²⁾ A. Müller, B. **64**, 1410 [1931]; vergl. ferner die Untersuchungen über Verbindungen nicht-substituierter Oxy-anthrachinone mit Ammoniak: E. Briner, A. Morf, *Helv. chim. Acta* **11**, 926 [1928]; E. Briner, H. Kuhn, *Arch. Sciences physiques nat., Genève* [5] **11**, Suppl. 154 [1929], C. **1930**, I 1464; *Helv. chim. Acta* **12**, 1067 [1929].