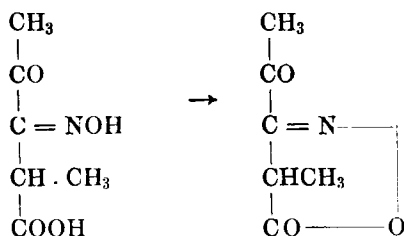


Die Ausbeute an dieser Nitroverbindung war so gering, dass ich nur eine Stickstoffbestimmung ausführen konnte, welche auf die Formel $C_6H_7O_3N$ stimmen würde.

0.0616 g Substanz gaben bei $15^{\circ}C$. und 750 mm Druck 5.2 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_7NO_3$	Gefunden
C 9.9	9.7 pCt.

Eine solche Formel käme dem Anhydride der erwarteten Methyl-nitrosolävulinsäure zu



Es erscheint nicht unmöglich, dass dieses Anhydrid gebildet wird, doch liess die minimale Ausbeute keine nähere Untersuchung zu.

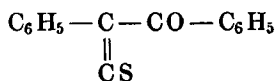
Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

256. Wilhelm Wachter: Beiträge zur Kenntniss des Desaurins.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Unter dem Namen der Desaurine fasst man eine Klasse von Körpern zusammen, welche von Bergreen und Victor Meyer¹⁾ durch Einwirkung von Thiophosgen auf die Desoxybenzoïne erhalten worden sind und durch ihre feurig gelbe Farbe, ihre Schwerlöslichkeit in Lösungsmitteln und die Eigenschaft, von concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll violetter Farbe gelöst zu werden, sich auszeichnen.

Nach Analyse und Moleculargewichtsbestimmung kommt den Körpern die zunächst liegende, einfache Formel



nicht zu, sondern die doppelt so grosse $C_{30}H_{20}S_2O_2$.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 353.

Ueber die Constitution dieser Körper ist bisher nichts bekannt geworden.

Nachdem vor Kurzem Victor Meyer¹⁾ und H. Wege ein Mittel gefunden haben, die Körper in grösserer Menge, als es bisher möglich war, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Desoxybenzoïn darzustellen, habe ich Versuche unternommen, zur Beurtheilung der Structur dieser noch völlig räthselhaften Substanz Einiges beizutragen.

Darstellung des Desoxybenzoïns.

Dem sehr zweckmässigen Verfahren Zinin's zur Darstellung des Desoxybenzoïns, verbessert von Oelkers und Victor Meyer²⁾, haftet der Uebelstand an, dass man das Desoxybenzoïn nur in Portionen, welche nicht grösser sind als 20 g, verarbeiten kann. Diesen Fehler gelang es mir zu beseitigen durch folgende Art des Operirens:

In einen Kochkolben, der mit Rückflusskühler versehen ist, bringt man 50 g Benzoïn, die entsprechende Menge gewöhnlichen Alkohols und reichlich granulirtes Zink. Während der Erhitzung dieses Gemisches auf dem Wasserbade leitet man einen continuïrlichen Strom von Salzsäuregas durch dasselbe. Die gewünschte Reduction durch das am Boden des Kolbens sich befindende Zink wird so sicherer eingeleitet, auch kann man hierbei ruhig grössere Mengen Benzoïn anwenden, ohne befürchten zu müssen, dass die Ausbeute an Desoxybenzoïn erheblich geringer ausfällt.

Das so gewonnene Desoxybenzoïn ist hinlänglich rein, um unmittelbar, d. h. ohne vorausgegangene Destillation zu Desaurin verarbeitet werden zu können.

Ausbeute aus 50 g Benzoïn ca. 40 g Desoxybenzoïn.

Darstellung des Desaurins.

Hierbei verfuhr ich im Ganzen nach der Vorschrift von Victor Meyer und H. Wege. Nur wird man, um Zeit zu ersparen, besser nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs den Rückstand nicht sofort auf das Filter bringen, sondern diesen, nachdem man ihn zuvor mit einer beträchtlichen Menge Wasser übergossen, im Kochkolben selbst einige Zeit aufweichen lassen, ihn hierauf in eine Reibschale übergiessen und die durchweichte Masse mit dem Pistill zerreiben, wonach von dem am Boden des Kolbens angesammelten Schlamme leicht der grösste Theil der darüber stehenden, noch immer stark alkalischen Flüssigkeit klar abgegossen werden kann.

Es empfiehlt sich ferner, das so gewonnene Desaurin nicht blos auf dem Filter mit Alkohol und Aether zu waschen, sondern man bringt es besser in ein Becherglas und entfernt hierin durch Digeriren mit Alkohol und Aether die ihm anhaftenden Nebenproducte.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3535.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1296.

Um Verlust durch Umkrystallisiren zu vermeiden, übergiesst man das gut trockene Präparat mit einer grösseren Menge Aether, schüttelt tüchtig um und lässt längere Zeit stehen. Wiederholt man dies mehrmals, bis der Aether kaum mehr gefärbt erscheint, so erhält man bei geringem Verlust ein Product, welches für die vorzunehmenden Versuche genügend rein ist.

Ein ganz reines Präparat gewinnt man zwar nur durch Umkrystallisiren, doch ist diese Operation für grössere Mengen wegen der ungemein geringen Löslichkeit des Körpers als nahezu unausführbar zu bezeichnen.

Nitroderivate des Desaurins.

Ich zerrieb eine abgewogene Menge Desaurin mit dem hundertfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, gab rauchende Salpetersäure tropfenweise zu, bis der violet gefärbte Brei zu einer klaren, gelbbraunen Lösung umgewandelt war, goss diese tropfenweise auf ein grösseres Eisstück unter beständigem Umrühren, brachte den so entstandenen Niederschlag sogleich aufs Filter, wusch ihn sorgfältig mit Wasser aus, bis er säurefrei befunden wurde, und trocknete ihn über Schwefelsäure. Das so erhaltene Product enthielt Stickstoff und Schwefel, war von rein gelber Farbe, gab, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, nicht mehr die charakteristische Violetfärbung, löste sich in dieser vielmehr mit gelber Farbe auf und zersetzte sich bei Bestimmung des Schmelzpunktes bei 60° .

Analysen:

I. 0.257 g Substanz gaben 0.397 g Kohlensäure und 0.08 g Wasser.

II. 0.19 g Substanz gaben 0.29 g Kohlensäure und 0.056 g Wasser.

0.211 g Substanz gaben 21.6 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm Druck feucht gemessen.

0.136 g Substanz gaben 0.088 g schwefelsaures Barium.

Diese Zahlen führen zu keiner einfachen Formel, obwohl der Stickstoff und Schwefel ziemlich genau auf ein Hexanitrodesaurin stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden	Berechnet
N	11.66	11.26 pCt.
S	8.82	8.58 »

Hiermit stimmt aber der Kohlenstoffgehalt nicht überein. Dieser würde 48.3 pCt. betragen, gefunden sind aber ca. 42 pCt. Auf die Aufstellung einer Formel muss ich verzichten; am besten würden die Resultate noch mit der Formel $C_{13}H_9SN_3O_8$ übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden	
C	42.5	42.1	41.6 pCt.
H	3	3.5	3.26 »
N	11.4	11.66	— »
S	8.7	8.82	— »

In viel glatterer Weise verläuft die Nitrirung, wenn man eine abgewogene Menge Desaurin direct in etwa dem fünffachen Gewicht rauchender Salpetersäure löst und zwar so, dass man Mengen von höchstens 0.2 g in kleinen Portionen in die Säure enthaltenden Probirgläser einträgt. Die Gläser stellt man am besten in eine Kältemischung und giesst in die so stark abgekühlte, klare Lösung sehr rasch eine entsprechende Menge bereit gehaltenes Eiswasser. Es bildet sich sofort ein feurig goldgelber, voluminöser Niederschlag, der dem Aussehen nach reiner erscheint wie das zuerst beschriebene Derivat.

Auch sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei ca. 60°; er löst sich gleich dem anderen Nitrokörper in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Andere Lösungsmittel nehmen ihn sehr schwierig, die meisten nur unter Zersetzung auf. Ein Umkrystallisiren ist völlig unmöglich.

Von diesem Körper genommene Analysen ergaben bezüglich Stickstoff und Schwefelgehalt annähernde Uebereinstimmung mit dem ersteren, allein einen wesentlich kleineren Procentgehalt an Kohlenstoff (ca. 35 pCt.). Das unwahrscheinliche Resultat veranlasste eine oftmalige Wiederholung der Kohlenstoffbestimmung, welche aber stets zu gleichen Resultaten führte. Die Ergebnisse der Analysen stimmen annähernd auf die Formel $C_{11}H_3SN_3O_{10}$,

I. 0.1619 g Substanz gaben 0.2048 g Kohlensäure und 0.0494 g Wasser.

II. 0.1352 g Substanz gaben 0.1382 g Kohlensäure und 0.41 g Wasser.

0.232 g Substanz gaben nach dem Verbrennen bei 12° und 768 mm Druck 24 ccm Stickstoff, feucht gemessen.

0.154 g Substanz gaben 0.092 g schwefelsaures Barium.

	Berechnet	Gefunden	
C	35.80	34.4	35.8 pCt.
H	0.80	3.37	3.37 >
N	11.41	12.41	— >
S	8.67	8.18	— >

doch lässt sich bei den Eigenschaften der Substanz keineswegs behaupten, dass erstere die Zusammensetzung dieser richtig wiedergebe.

Die Ausbeute bei Herstellung dieser Nitrokörper übersteigt, trotz Eintritt der Nitrogruppen, kaum 70 pCt., was dadurch erklärt wird, dass sich beim Nitriren des Desaurins gleichzeitig ein in Wasser lösliches Product bildet, das mit Aether aufgenommen, aus heissem Wasser und zuletzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, sich als *m*-Mononitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 142° erwies. Zum weiteren Nachweis dieser Säure wurde ihr Silbersalz und der Aethyl-ester dargestellt.

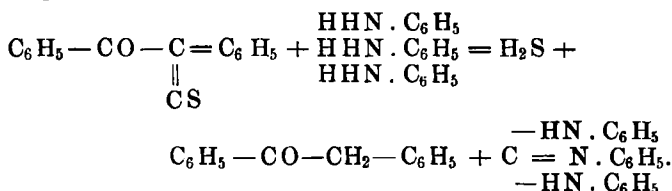
0.193 g Substanz gaben nach dem Glühen 0.076 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(NO_2)COO Ag$
Ag	39.40	39.41 pCt.

Der Aethylester besass die bekannten Eigenschaften des Metanitrobenzoats und schmolz bei 39—40°.

Spaltung des Desaurins durch Anilin.

Desaurin, mit dem zehnfachen Gewicht Anilin unter Rückfluss etwa einen Tag lang erhitzt, liefert als Spaltungsproducte Desoxybenzoïn und Triphenylguanidin, deren Bildung nach folgender Gleichung in normaler Weise verläuft:



Bei dieser Formel ist der Einfachheit halber die halbrite (einfache) Formel des Desaurins gewählt, anstatt der wahren doppelten, wie sie sich nach der Moleculargewichtsbestimmung von Beckmann ergeben hat.

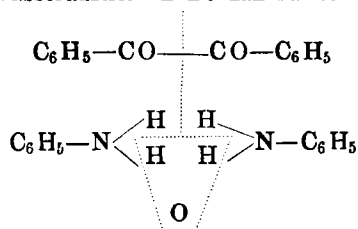
Das Reactionsgemisch wird in verdünnte Salzsäure gegossen und mit Aether ausgezogen. Dieser Auszug giebt nach dem Verdunsten des Aethers das Desoxybenzoïn, welches aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt wird. Durch Zusatz von Natronlauge wird darnach das Anilin aus der salzsauren Lösung frei gemacht, nebst dem darin enthaltenen Triphenylguanidin.

Letzteres wird durch Fractioniren von dem Anilin getrennt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ebenfalls rein gewonnen.

Dies ist der Verlauf der Reaction bei glatter Durchführung des Versuchs.

Bei weiterem Erhitzen und Stehenlassen an der Luft treten jedoch noch andere Umsetzungen auf, bei welchen, ausser Triphenylguanidin und Desoxybenzoïn, Benzanilid und Benzil nachgewiesen wurden.

Dies erklärt sich wohl durch die Annahme, dass das aus dem Desaurin einmal regenerirte Desoxybenzoïn durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff zuerst in Benzil umgewandelt wird und dieses dann unter Aufnahme von zwei Anilinresten und einem Atom Sauerstoff durch Wasseraustritt in Benzanilid übergeht.



Das Triphenylguanidin wurde als solches durch seinen Schmelzpunkt (127°), nachdem es umkrystallisirt worden, und durch Bildung seines Platindoppelsalzes festgestellt.

0.1135 g Substanz gaben nach dem Glühen 0.0228 g Platin.

Gefunden	Berechnet für
Pt 20.08	$2 \begin{array}{l} \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_4 \\ \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
	19.80 pCt.

Das erhaltene Desoxybenzoïn war, ausser durch den Schmelzpunkt, am schnellsten dadurch sicher zu erkennen, dass ich es in der oben beschriebenen Weise durch Schwefelkohlenstoff und Kalilauge in Desaurin zurückverwandelte.

Benzanilid mit seinem Schmelzpunkte von 162°, wurde durch Spaltung mit alkoholischem Kali in Anilin und Benzoesäure nachgewiesen, und Benzil (bei 90° schmelzend) durch die bekannte Benzilreaction-Violettärbung durch alkoholisches Kali.

Dass sich unter diesen Umständen Benzil zu bilden vermag, wurde ausserdem durch einen directen Versuch gezeigt, indem ich nicht Desaurin, sondern Desoxybenzoïn mit einem Ueberschuss von Anilin kochte und durch die heisse Lösung einen kräftigen Luftstrom saugte.

Bemerkenswerth ist, dass bei diesem Versuch das zweite Reactionsstadium, die Bildung von Benzanilid gar nicht erreicht, sondern alles angewandte Desoxybenzoïn in Benzil umgewandelt wurde.

Durch weitere Mittel auf Desaurin einzuwirken, gelang mir in der Folge nicht mehr. Ich versuchte mit Rücksicht auf den Ketoncharakter desselben durch Hydroxylamin und Phenylhydrazin eine Umbildung zu erzielen, den Schwefel des Desaurins durch Sauerstoff zu verdrängen, indem ich Quecksilberoxyd anwandte, Reduction mittels Zinkstaub und Essigsäure, Chlorirung durch Phosphorpentachlorid in einer Lösung von Phosphoroxychlorid; alles blieb jedoch erfolglos, da der Körper in den meisten Fällen jedem Einfluss des Mittels widerstand oder gänzlich zerstört wurde.

Diese Untersuchung unternahm ich, nachdem Herr B. Goldberg im hiesigen Laboratorium eine Arbeit über Desaurin begonnen, welche er aber wegen seiner Abreise von Heidelberg unvollendet abbrechen musste. Ich theile die von ihm erlangten Resultate noch kurz mit.

Desaurin mit Jodwasserstoff erhitzt, verwandelt sich in Stilben. — Dasselbe Product wird beim Erhitzen des Desaurins mit trockenem Zinkstaub erhalten.

Beim Schmelzen mit Kali geht das Desaurin in Benzoesäure über.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.