

geringen Ausbeute und der Verluste, welche die Reinigung der Substanz mit sich bringt, musste auf eine Analyse derselben verzichtet werden, doch ist auf Grund der vollkommenen Analogie mit der vorher beschriebenen β -Verbindung kein Zweifel, dass in der aus dem α -Chinon erhaltenen Base das α -Anthrapyridin vorliegt.

Die Anthrapyridine verdienen ein gewisses Interesse, da sie sich einer Anzahl hochmolecularer Basen anreihen, welche sämmtlich mit einander isomer sind. Die beiden Anthrapyridine sind mit dem Acridin, dem Phenanthridin und den beiden Naphtochinolininen isomer und besitzen mit diesen Verbindungen in manchen Stücken analoge Eigenschaften. Besonders charakteristisch für diese Basen von der Zusammensetzung $C_{13}H_9N$ ist die mehr oder weniger starke Fluorescenz, welche dieselben sowohl im freien Zustande gelöst, wie auch in den verdünnten Lösungen ihrer Salze aufweisen.

Genf. Universitätslaboratorium.

346. O. Wallach und F. Neumann:

Ueber einige Verbindungen der Carvacrol- und Thymol-Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

An anderer Stelle ist mitgetheilt worden, dass Carvoxim sich durch conc. Schwefelsäure in Amidothymol¹⁾, durch Alkali in Carvacrylammin²⁾ verwandeln lässt. Als es sich darum handelte, diese Verbindungen sicher zu identificiren, zeigten sich in der Literatur hinsichtlich der Angaben über die Eigenschaften Lücken und Differenzen und das hat uns zu den nachfolgenden Versuchen veranlasst.

Ueber einige Derivate des Carvacrylammins haben wir schon früher berichtet²⁾. Wir haben jetzt gefunden, dass diese Base sich nicht nur aus Carvoxim, sondern auch aus Isocarvoxim bildet, wenn man dieses mit Kali auf 230—240° erhitzt. Das Isocarvoxim haben wir durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus Hydrobromcarvoxim dargestellt. Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Verbindung liegen nun auch verschiedene Angaben vor. H. Goldschmidt³⁾ giebt den Schmelzpunkt des Hydrobromcarvoxims zu 116° an, während v. Baeyer⁴⁾ ihn bei 136° fand. v. Baeyer glaubt die Differenz daraus erklären zu sollen, dass Goldschmidt bei seinen Bestimmungen zu langsam erwärmte. Wir haben das für unsere Versuche nöthige Hydrobromcarvoxim durch Vermischen von Eisessig-

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 372.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 374.

³⁾ Diese Berichte 20, 2073.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 816.

lösungen von Carvoxim und Bromwasserstoffsäure unter Eiskühlung und bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine durch eine Kältemischung abgekühlte Lösung von Carvoxim in Methylalkohol und nachheriges Ausfällen des Präparats durch Wasser dargestellt. Das ganz reine, aus Methylalkohol in guten Krystallen erhältliche Hydrobromcarvoxim schmolz immer scharf bei 116° , auch wenn schnell bis zum Schmelzpunkt erhitzt wurde. Man muss also wohl annehmen, dass je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Hydrobromcarvoxime entstehen können. Wir haben den Gegenstand nicht weiter verfolgt, sondern uns einem Vergleich der Amidverbindungen des Carvacrols und des Thymols zugewandt.

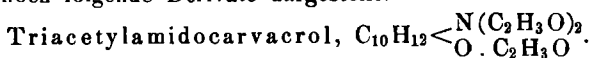
Amidocarvacrol.

Das Amidocarvacrol wurde durch Reduction von Nitrosocarvacrol gewonnen und letzteres durch Vermischen einer conc. Auflösung von 1 Mol. Natriumäthylat in Alkohol, 1 Mol. Carvacrol und 1 Mol. Amylnitrit dargestellt. Aus der in flache Schalen gegossenen Flüssigkeit scheidet sich im Exsiccator nach einiger Zeit Nitrosocarvacrolnatrium in rothen Kryställchen aus, die abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und in Wasser gelöst wurden. Aus der Lösung scheidet Essigsäure das Nitrosocarvacrol aus. Das schwach gelblich gefärbte Präparat wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt und schmolz bei 153° , was mit den vorliegenden Angaben übereinstimmt¹⁾.

Die Nitrosoverbindung wurde weiter mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es bildet sich dabei ein schwer lösliches Zinndoppelsalz des Amidocarvacrols, das in wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzintt wurde.

Aus den eingeengten Lösungen des salzsauren Amidocarvacrols schied sich dieses in dicken, bei $214\text{--}215^{\circ}$ schmelzenden Prismen aus.

Das freie Amidocarvacrol wurde durch vorsichtiges Neutralisiren einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats durch Ammoniak dargestellt. Die freie Base oxydirt sich in feuchtem Zustand sehr schnell und muss daher sofort abfiltrirt und getrocknet werden. Durch Krystallisation aus heissem Methylalkohol konnte sie in farblosen, bei 134° glatt schmelzenden Krystallen erhalten werden. Mazzara²⁾ giebt dagegen den Schmelzpunkt des Amidocarvacrols zu 304° an. Bei der Oxydation lieferte die Base bei $45\text{--}46^{\circ}$ schmelzendes Thymochinon. Zur besseren Charakteristik der Amidverbindung wurden noch folgende Derivate dargestellt:



Das gut krystallisirte Chlorhydrat der Base wurde mit gepulvertem geschmolzenen Natriumacetat und Essigsäureanhydrid eine Zeit

¹⁾ Diese Berichte 12, 333.

²⁾ Diese Berichte 12, 333.

lang an aufsteigendem Kühler erhitzt und das Reactionsproduct nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Es schied sich ein Oel aus, das nach dem Waschen mit Soda fest wurde. Das aus heissem Petroläther umkrystallisirte Product schmolz bei 75.5° .

Analyse: Ber. Procente: C 65.98, H 7.21.
Gef. » » 65.89, » 7.33.

Monoacetylamidocarvacrol, $C_{10}H_{12} < \begin{matrix} NH C_2H_5O \\ OH \end{matrix}$.

Wird die oben beschriebene Triacetylverbindung mit genau zwei Mol. Natriumhydroxyd in wässriger Lösung 20 Minuten gekocht, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei $176-177^{\circ}$ schmolz.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}ON.C_2H_5O$.
Procente: C 69.57, H 8.21.
Gef. » » 69.30, » 8.31.

Da die Verbindung in Natronlauge löslich ist und durch Säuren wieder gefällt wurde, war zu schliessen, dass die Acetylgruppe am Stickstoff steht. Zum weiteren Belege dafür wurde in bekannter Weise die Natriumverbindung des Acetylproducts methylyrt.

Der Methyläther, $C_{10}H_{12} < \begin{matrix} NH.C_2H_5O \\ O.CH_3 \end{matrix}$, wurde dabei in feinen, in Wasser und Alkohol löslichen, bei 140° schmelzenden Nadelchen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N(C_2H_5O)OCH_3$.
Procente: C 70.59, H 8.60.
Gef. » » 70.32, 70.46, » 8.84, 8.72.

Beim Kochen mit Salzsäure verliert die Monoacetylverbindung die Acetylgruppe und man erhält das in Nadeln krystallisirende Chlorhydrat des Amidocarvacrolmethyläthers, $C_{10}H_{12}NH_2.OCH_3.HCl$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}ON.HCl$.
Procente: C 61.25, H 8.35, Cl 16.47.
Gef. » » 61.12, » 8.22, » 16.12.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 229° . Aus seiner wässrigen Lösung kann man durch Zusatz von Schwefelsäure das schwer lösliche Sulfat fällen. Diese Salze sind sehr oxydabel und geben mit Eisenchlorid in Lösung versetzt prachtvolle Blaufärbung. Beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhält man aus den Salzen leicht den

Biacetylamidoäther, $C_{10}H_{12} < \begin{matrix} N(C_2H_5O)_2 \\ OCH_3 \end{matrix}$,

in Form feiner, bei 104° schmelzender Nadelchen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N(C_2H_5O)_2.OCH_3$.
Procente: C 68.44, H 7.98.
Gef. » » 68.35, 68.36, » 8.30, 8.31.

Derivate des Amidothymols.

Zur Darstellung der Präparate wurde Nitrosothymol zum Ausgangspunkt genommen. Dasselbe wurde analog wie das Nitrosocarvacrol dargestellt und in gelben, bei 162—164° schmelzenden Nadeln erhalten¹⁾.

Das durch Reduction des Nitrosothymols gewonnene Amidothymolchlorhydrat schmolz bei 255° und begann bei 240° sich etwas zu bräunen. Das daraus dargestellte freie Amidothymol bildete nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 173° schmelzende, rein weisse Blättchen und glich in allen Eigenschaften vollkommen dem aus Carvoxim dargestellten Präparat²⁾.

Auch beim Kochen des Amidothymolchlorhydrats mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht eine Triacetylverbindung, welche aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 91° erhalten wurde. Auch dieses Präparat zeigte die gleichen Eigenschaften, sei es dass als Ausgangsmaterial Nitrosothymol oder sei es dass Carvoxim gewählt wurde. Darüber dass das Umwandlungsproduct des Carvoxims Amidothymol und nicht etwa Amidocarvacrol ist, kann demnach kein Zweifel mehr obwalten. Von den nachstehenden Analysen bezieht sich die erste auf ein aus Carvoxim gewonnenes Präparat die anderen auf Producte aus Nitrosothymol.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N(C_2H_3O)_3 \cdot O \cdot (C_2H_3O)$.

Procente: C 65.98. H 7.21.

Gef. » » 65.52, 65.80, 65.79. » 7.02, 7.05, 7.40.

Die Verseifung des Triacetylamidothymols mit conc. Salzsäure führte zu einem Monoacetyl-Amidothymol, $C_{10}H_{12}NH \cdot (C_2H_3O)OH$, vom Schmp. 174.5°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}ON \cdot C_2H_3O$.

Procente: C 69.57, H 8.21, N 6.76.

Gef. » » 69.42, » 8.49, » 6.78.

Durch Methylierung der letzteren Verbindung wurde der Aether, $C_{10}H_{12}NH \cdot C_2H_3O \cdot OCH_3$, dargestellt. Die Reaction ging viel langsamer und unvollständiger von statten als bei der analogen Carvacrolverbindung. Das durch Waschen mit Alkali von der Muttersubstanz befreite Präparat schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Alkohol bei 139°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NHC_2H_3O \cdot O \cdot CH_3$.

Procente: C 70.59, H 8.60.

Gef. » » 70.32, 70.46, » 8.84, 8.72.

Durch Kochen mit Salzsäure wurde aus der eben erwähnten Verbindung die Acetylgruppe entfernt. Auch in diesem Fall bedurfte es zur Erreichung des Zwecks viel längerer Zeit als bei der isomeren Carvacrolverbindung.

¹⁾ Diese Berichte 15, 171; 17, 2061.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 370.

Das erhaltene Chlorhydrat, $C_{10}H_{12} \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ OCH_3 \end{array} \right. \cdot HCl$, bildet centimeter lange, bei 250^0 unter Zersetzung schmelzende Nadeln, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wird.

Nachstehend sind die für die correspondirenden, eben besprochenen Verbindungen der Carvacrol- und Thymolreihe gefundenen Schmelzpunkte neben einander gestellt.

	Carvacrol	Thymol
Nitroso- $C_{10}H_{12} \left\langle \begin{array}{l} OH \\ NO \end{array} \right.$	153°	162—164°
Amido- $C_{10}H_{12} \left\langle \begin{array}{l} OH \\ NH_2 \end{array} \right.$	134°	173—174°
Amidochlorhydrat	214—215°	255°
Triacetylamido- $C_{10}H_{12} \left\langle \begin{array}{l} O \cdot C_2H_3O \\ N \cdot (C_2H_3O)_2 \end{array} \right.$	75—76°	91°
Monoacetylamido- $C_{10}H_{12} \left\langle \begin{array}{l} OH \\ NH \cdot C_2H_3O \end{array} \right.$	176—177°	174—175°
Monoacetylamidoäther, $C_{10}H_{12} \left\langle \begin{array}{l} OCH_3 \\ NH \cdot C_2H_3O \end{array} \right.$	140°	139°
Monoacetylamidochlorhydrat	229°	250°

Wir haben endlich noch einige gebromte Derivate des Carvacrols hergestellt. Ursprünglich in der bis jetzt nicht realisirten Hoffnung, auf synthetischem Wege zu denselben Verbindungen gelangen zu können, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Conroy durch Umformungen des Thujontribromids bereitete¹⁾.

Krystallisirtes Monobromcarvacrol.

Bisher ist nur ein flüssiges Monobromcarvacrol bekannt, welches von Mazzara²⁾ aus Bromcymidin erhalten wurde. Ein krystallisirtes Präparat erhielten wir auf folgende Weise.

20 g Carvacrol wurden in 20 g Eisessig gelöst und bei einer Temperatur, die zwischen $15-20^0$ gehalten wurde, liess man in die Flüssigkeit allmählich 21 g Brom eintropfen. Nach einiger Zeit wurde das Product in Eiswasser gegossen und das sich ausscheidende, gelblich gefärbte Oel nach mehrfachem Auswaschen mit Wasser mit Aether aufgenommen. Die mit Calciumchlorid getrocknete ätherische Lösung wurde dann nach Abdunsten des Aethers unter vermindertem Druck destillirt. Bei 12 mm ging zunächst ein geringer Vorlauf und dann die Hauptmenge der Substanz bei $162-163^0$ über. Diese Fraction schied bald Krystalle aus, deren Menge beim Einstellen des Gefässes in eine Kältemischung zunahm. Man konnte dann die anhaftenden öligen Antheile durch Absaugen auf einer porösen Platte

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 110.

²⁾ Gazz. Chim. 16, 194.

leicht entfernen und durch Krystallisation aus Ligroin das Präparat schliesslich in schönen bei 46° schmelzenden Krystallen erhalten.

Ber. für $C_{10}H_{12}BrOH$.

Procente: C 52.40, H 5.67, N 34.95.

Gef. » » 51.66, » 5.76, » 35.55.

Die Acetylverbindung und der Methyläther des krystallisirten Bromcarvacrols konnten nicht zum Erstarren gebracht werden. Letzterer wurde durch Erwärmen des Phenols mit der äquivalenten Menge Natriumethylat und Jodmethyl als eine bei 15 mm zwischen $147-150^{\circ}$ siedende Flüssigkeit erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}BrOCH_3$.

Procente: C 54.30, H 6.17, N 32.92.

Gef. » » 53.62, » 6.24, » 33.65.

347. G. C. Clayton: Ueber eine Synthese von Dihydroglyoxalinen.

(Eingeg. am 9. Juli.)

Gelänglichlich der Versuche, die auf Veranlassung von Hrn. Prof. F. Krafft durch Percy Kay zur Ausarbeitung von zwei allgemeiner anwendbaren Verfahren zur Darstellung diacidylirter Amine ¹⁾ durchgeführt worden sind, konnten auch einige einfach acidylirte Substanzen, wie Allylbenzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, näher studirt werden. Von letzterem gelangt man durch Umlagerung vermittelt Schwefelsäure zu einem Oxazolin. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Ringschliessung erfolgt, legte den Gedanken nahe,

¹⁾ Diese Berichte 26, 2848 und 2853. Die Resultate Kay's, welcher das Diacetanilid, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_3O)_2$, Schmp. $37-37.5^{\circ}$, bereits Februar 1893 in Händen gehabt und bald darauf auch in seiner Dissertation beschrieben hatte, sind hernach von mehreren Seiten in allen Details bestätigt worden. Für zwei andere der von ihm gewonnenen Körper, das Diacetorthotoluid und Diacetparatoluid, die damals zu Beginn der warmen Jahreszeit dargestellt wurden und, obwohl analysenrein, hartnäckig Ueberschmelzung zeigten, begnügte sich Kay zunächst mit der einfachen Siedepunktangabe. Deshalb hat Hr. F. Zeiser inzwischen die letztgenannten Präparate nochmals untersucht und gefunden, dass das Diacetorthotoluid, $C_7H_7 \cdot N(C_2H_3O)_2$, gut krystallisirt und bei 18° schmilzt, während das isomere Diacetparatoluid sich erst bei 48° verflüssigt. Damit reihen sich diese beiden Substanzen zwischen das Diacetanilid von Kay und das Diacetmetaxylylid, $C_8H_9 \cdot N(C_2H_3O)_2$, Schmp. 60° , von O. Wallach (Ann. d. Chem. 258, 331), das einer der älteren Repräsentanten dieser so lange übersehenen Körperklasse ist.