

220. Ferd. Henrich, W. Meyer und K. Dorschky: Ueber
Derivate des β -Amido-orcins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. März 1904.)

Bei unseren Arbeiten über β -Amidoorcine und Verbindungen, welche durch Spaltung in β -Amidoorcine übergehen, lernten wir eine Anzahl von Derivaten dieses Körpers kennen, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

Pikrat des β -Amido-orcins. Beim Vermischen heisser, wässriger Lösungen von 2 g Amidoorcinchlorhydrat und 2.5 g Pikrinsäure scheidet sich während des Erkaltes ein Pikrat in graugelben Nadelchen aus. Die Analyse desselben zeigte, dass es die Formel $C_{13}H_{12}O_9N_4 + H_2O$ besitzt. Trocknet man diese Krystalle bei 105° , so verlieren sie ihr Krystallwasser, und die Analyse stimmt auf das normale Pikrat.

0.1606 g Subst.: 0.2505 g CO_2 , 0.051 g H_2O .

$C_{13}H_{12}O_9N_4$. Ber. C 42.36, H 3.28.

Gef. » 42.55, » 3.55.

Das Pikrat des Amidoorcins ist in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung krystallisiert wieder ab. Bei 140° beginnt es, sich dunkel zu färben, und bei 190° tritt Zersetzung ein.

Saures Sulfat des β -Amido-orcins (D)¹⁾. 1 g fein gepulvertes β -Amidoorcine entbindet beim Erhitzen mit 3 ccm concentrirter Schwefelsäure lebhaft Chlorwasserstoff. Als sich alles gelöst hatte, wurde die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, wobei sofort ein fester Körper entstand. Zur Reinigung wurde er aus viel Wasser umkrystallisiert. Die Analyse stimmte auf ein saures Sulfat:

0.178 g Subst.: 9.1 ccm N (19° , 751 mm).

$C_8H_9O_9N \cdot H_2SO_4$. Ber. N 5.6. Gef. N 5.8.

Ferrocyanwasserstoffsäures β -Amido-orcine (D). 1.06 g Amidoorcinchlorhydrat und 1.2 g Ferrocyankalium setzen sich in concentrirter wässriger Lösung zu einem braun gefärbten Ferrocyanat um, das nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen als Rohproduct analysirt wurde.

0.1678 g Subst.: 26.8 ccm N (19° , 744 mm).

$4C_7H_5O_2N \cdot H_4Fe(CN)_6$. Ber. N 18.13. Gef. 17.96.

Neutrales Oxalat des β -Amido-orcins (D). In heisser wässriger Lösung erhitzten wir 1.8 g salzsaures Amidoorcine mit 0.5 g

¹⁾ D = Dorschky.

Kaliumoxalat. Es schieden sich beim Erkalten prismatische, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln ab.

0.1862 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 736 mm).

$2C_7H_9O_2N.H_2C_2O_4$. Ber. N 7.60. Gef. 7.73.

Einwirkung von Brom auf salzsaures β -Amido-orcin (D). 2.2 g Amidoorcinchlorhydrat wurden unter Erwärmen in 30 ccm Eisessig gelöst; nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden unter Kühlung mit Leitungswasser 3.2 g (4 Atome) Brom, das in wenig Eisessig gelöst war, zugesetzt. Alsbald bemerkte man Halogenwasserstoffentwicklung, wobei die rothe Farbe der Flüssigkeit mehr und mehr verblasste. Ueber Mittag hatte sich das ganze Gefäss mit Krystallen erfüllt, die abgesaugt und rasch getrocknet wurden. Wie die Analyse lehrte, liegt hier ein Gemisch von salzsaurem und bromwasserstoffanrem Dibromamidoorcine vor. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig gelingt es zuweilen, das salzsaure Dibromamidoorcine in reinem Zustand darzustellen; doch darf man beim Lösen in Eisessig nicht zu lange erhitzen, weil sonst Zersetzung eintritt.

0.1595 g Sbst.: 0.147 g CO_2 , 0.041 g H_2O .

$C_7H_7O_2Br_2N.HCl$. Ber. C 25.19, H 2.40.

Gef. » 25.31, » 2.88.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht löslich. Auf Zusatz von Natronlauge wird die Flüssigkeit erst gelblich, dann mehr und mehr röthlich, schliesslich braunroth. Setzt man Natriumacetat zur Lösung des Chlorhydrats, so fällt die Base als flockiger, weisser Niederschlag aus, der im Gegensatz zur nicht bromirten Verbindung einige Zeit gegen Luft beständig ist. Beim Trocknen auf Thon wird das Dibromamidoorcine aber bald oxydirt und färbt sich braun. Silbernitrat wird von der wässrigen Lösung des Salzes sofort reducirt.

Um nachzuweisen, dass bei der Bromirung des Amidoorcins wirklich zwei Atome Brom in den Kern eingetreten sind, unterwarfen wir das soeben beschriebene Einwirkungsproduct von Brom auf salzsaures Amidoorcine der Orthocondensation mit Essigsäureanhydrid: 0.5 g Rohproduct wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nachdem dann das überschüssige Anhydrid abdestillirt war, wurde die rückständige Masse kurze Zeit unter Rückfluss gekocht, um den Uebergang in den Anhydrokörper zu vervollständigen, und nun destillirt. Bald war das Destillat zu einem weissgelben Krystallbrei erstarrt. Er wurde sogleich mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus der mit Wasser verdünnten, vom Alkohol befreiten Flüssigkeit das Reactionsproduct durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden. Nachdem der Niederschlag in

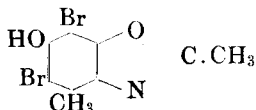
üblicher Weise gewaschen und getrocknet war, wurde er aus Benzol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

0.118 g Sbst.: 5 ccm N (22°, 743 mm). — 0.2047 g Sbst.: 0.2407 g AgBr.

$C_9H_7O_2NB_2$. Ber. N 4.86, Br 49.84.

Gef. » 4.70, » 50.04.

Das μ -Methyl-*m,m*-dibrom-*p*-oxy-*o*-toluoxazol,



ist in Alkohol und Benzol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich und kann aus beiden umkrystallisirt werden. Eisessig, Essigester und Aceton lösen in der Kälte eine mässige Menge, in der Wärme mehr auf. Aether und Ligroin lösen sowohl in der Kälte wie in der Wärme wenig. Der Schmelzpunkt liegt bei 221—222°.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Amido-orcin (M.)¹⁾.

Giebt man concentrirte Chlorkalklösung zu einer Aufschlammung von salzsaurem Amidoorcin in concentrirter Salzsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit und färbt sich dunkelbraun. Bei weiterem Zusatz von Chlorkalklösung wird die Farbe immer heller und schlägt in Gelb um, worauf bei erneutem Zufügen eine Aufhellung nicht mehr erfolgt. Nun ist die Reaction beendet, und es scheidet sich bald ein Körper in Nadelchen aus, der einen Schmelzpunkt von 97° zeigt, wenn man ihn mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. Die Analyse ergab Resultate, die auf die Formel $C_7H_7Cl_3O_4$ stimmen:

I. 0.1954 g Sbst.: 0.3156 g AgCl. — II. 0.2124 g Sbst.: 0.347 g AgCl. — III. 0.2028 g Sbst.: 0.237 g CO_2 , 0.049 g H_2O . — IV. 0.1752 g Sbst.: 0.2038 g CO_2 , 0.044 g H_2O .

$C_7H_7O_4Cl_3$. Ber. C 32.14, H 2.7, Cl 40.61.

Gef. » III. 31.87, » 2.79, » 40.09 I.

» » IV. 31.73, » 2.80, » 40.40 II.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser; beim Kochen der wässrigen Suspension wird sie zersetzt. In Soda und Ammoniak löst sich der Körper mit rother Farbe auf.

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung kann durch Extraction mit Aether noch ein zweiter Körper abgeschieden werden. Er hinterbleibt nach dem Ausdunsten des Aethers zunächst als gelbes Oel, das nach mehrtägigem Stehen zum Theil erstarrt. Die durch Absaugen abgetrennte Krystallmasse liess sich aus Benzol-Ligroin umkrystalli-

¹⁾ M = Meyer.

siren und zeigte im Zustande vollkommener Reinheit den Schmp. 117°. Die Analyse stimmte auf einen Körper, der 1 Mol. Salzsäure weniger enthält als der vorige:

I. 0.1776 g Sbst.: 0.2446 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — II. 0.177 g Sbst.: 0.2462 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — III. 0.159 g Sbst.: 0.2022 g AgCl.

C₇H₆O₄Cl₂. Ber. C 37.33, H 2.66, Cl 31.55.
Gef. » I. 37.94, II. 37.56, » I. 3.19, II. 2.99, » III. 31.44.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin, auch von kaltem Wasser wird sie aufgenommen. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung tritt ein stechender Geruch auf. In Alkali löst sich die Verbindung unter Braunfärbung auf.

Die Constitution dieser Verbindungen konnte noch nicht mit genügender Sicherheit aufgeklärt werden. Da Hr. W. Meyer verhindert ist, die Untersuchung dieser Verbindungen fortzusetzen, wurden diese bisher erhaltenen Resultate veröffentlicht, um das Arbeitsgebiet zu sichern.

221. Hermann Apitzsch: Zur Darstellung des Dibenzylketons.

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

(Eingegangen am 29. März 1904.)

H. Wieland¹⁾ empfiehlt im letzten Heft dieser Berichte, zur Darstellung des Dibenzylketons die Destillation des phenylessigsauren Calciums im Vacuum vorzunehmen, wodurch die Ausbeute auf 60—70 pCt. der Theorie gesteigert werde.

Joung²⁾ führt die Destillation in einem von ihm angegebenen Apparat im Dampfe von siedendem Schwefel aus, nachdem das Calciumsalz bei einer 130° nicht übersteigenden Temperatur von seinem Krysalwasser (3 Mol.) befreit ist. Die Ausbeute an Keton beträgt nach Joung 76.6 pCt. der Theorie.

Nach Stobbe³⁾ eignet sich das Baryumsalz der Phenylessigsäure, welches schon Radziszewski⁴⁾ empfohlen hatte, besser zur Darstellung des Ketons als das Calciumsalz, welches neben viel Toluol nur wenig Keton lieferte. Stobbe empfiehlt Destillation unter vermindertem Druck und giebt eine Ausbeute von etwa 50 pCt. an reinem Keton an.

Seit längerer Zeit mit einer Arbeit beschäftigt über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dibenzylketon, über

¹⁾ Diese Berichte 37, 1143 [1904].

²⁾ Journal of the chem. Soc. 59, 625 [1891].

³⁾ Ann. d. Chem. 308, 175 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte 3, 198 [1870].