

590. Arnold Reissert: Ueber die Einführung der Benzoylgruppe in tertiäre cyclische Basen.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

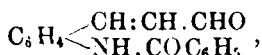
(Eingeg. am 1. October 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Kapitel I: Chinolin (Fortsetzung).

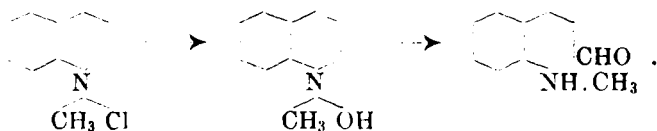
In der ersten Mittheilung¹⁾ über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge auf Chinolin wurde nachgewiesen, dass die Benzoylgruppe bei dieser Reaction an den Stickstoff tritt, während ein Sauerstoffatom wahrscheinlich an das α -Kohlenstoffatom des Chinolincomplexes gebunden wird. Daraus ergab sich als wahrscheinlichster Ausdruck für das Reactionsproduct die Formel



und die Bezeichnung 1-Benzoyl-2-oxy-1.2-dihydrochinolin. Das weitere Studium der Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge auf tertiäre cyclische Basen hat nun beim Benzthiazol zu so merkwürdigen Ergebnissen geführt (vergl. Kapitel III), dass die obige Formel des aus Chinolin entstehenden Körpers einer erneuten Prüfung unterzogen werden musste. Dabei stellte sich dann heraus, dass diese Verbindung wahrscheinlich keinen geschlossenen Chinolincomplex mehr enthält, sondern als *o*-Benzoylamido-zimmtaldehyd,



aufgefasst werden muss. Demnach tritt bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali auf Chinolin eine Aufspaltung des Pyridinringes in derselben Weise ein, wie sie von Roser²⁾ bei der Einwirkung von Alkali auf die Halogenalkyladditionsproducte des Chinolins vermuthet wurde, z. B.:

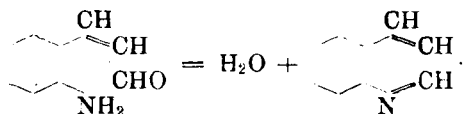


Die bereits in der ersten Mittheilung erwähnte Spaltbarkeit des benzoylirten Chinolinproductes beim Erhitzen mit wässrigen Säuren in Benzoësäure und Chinolin erklärt sich in einfachster Weise durch die Annahme, dass zunächst durch Abspaltung der Benzoylgruppe *o*-Amido-

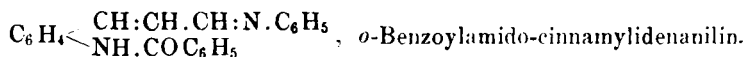
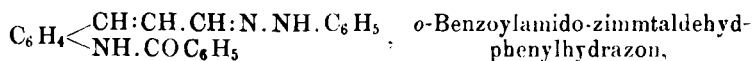
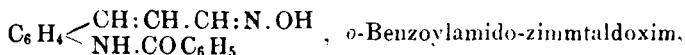
¹⁾ Diese Berichte 38, 1603 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. 272, 222 [1893].

zimmtaldehyd gebildet wird, der aber sicherlich nicht existenzfähig sein, sondern sofort in Chinolin und Wasser zerfallen wird¹⁾.

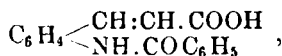


Der Nachweis einer Aldehydgruppe in dem nunmehr als *o*-Benzoylamido-zimmtaldehyd zu bezeichnenden Körper konnte durch eine grosse Zahl typischer Aldehydreactionen geführt werden. So reagirt die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser- austritt mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin unter Bildung gut charakterisirter Verbindungen, die folgendermaassen zu formuliren sind:



Dass in diesen Verbindungen ein zweiwerthiger Rest der stickstoffhaltigen Reagentien an Stelle von Sauerstoff getreten ist, ergibt sich daraus, dass secundäre Basen nicht auf den Aldehyd einwirken; so konnte mit Methylanilin kein dem Anilinproduct analoger Körper erhalten werden.

Durch Oxydation mit Silberoxyd konnte der Aldehyd glatt in die entsprechende Säure, die *o*-Benzoylamido-zimmtsäure:



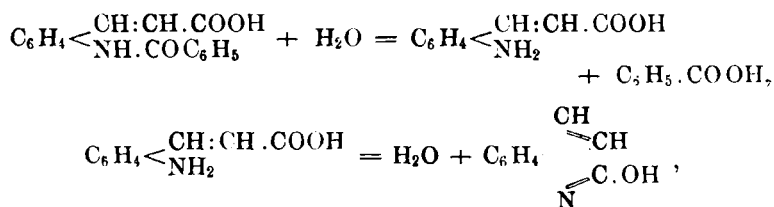
übergeführt werden, doch ist es auffallend, dass die Reaction nur bei Gegenwart von Natronlauge gelang. Eine ammoniakalische Silbernitratlösung ist sogar beim Kochen ohne Einwirkung auf den Aldehyd, während der Zimmtaldehyd selbst durch dieses Agens leicht angegriffen wird.

Die bei der Oxydation des Aldehyds entstehende Benzoylamido-zimmtsäure erwies sich als vollkommen identisch mit einer Verbindung, welche erhalten wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali auf die *o*-Amidozimmtsäure, sodass an ihrer Constitution nicht zu zweifeln ist. In der Literatur²⁾ findet sich jedoch unter der Bezeichnung *o*-Benzoylamidozimmtsäure eine Verbindung beschrieben,

¹⁾ Vergl. die Friedländer'sche Chinolinsynthese aus *o*-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd (diese Berichte 15, 2574 [1882]).

²⁾ Walter, diese Berichte 25, 1264 [1892].

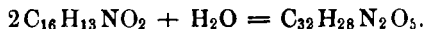
welche bei der Oxydation von *N*-Benzoyltetrahydrochinaldin mit Permanganat entsteht und deren Eigenschaften von denen der synthetisch erhaltenen Benzoylamidozimmtsäure vollkommen verschieden sind. Ist es schon an sich auffallend, dass bei der Oxydation die gesättigte Kohlenstoffkette des Hydrochinaldins in die ungesättigte der Zimmtsäure übergehen soll, so wird die angenommene Constitution des Oxydationsproductes noch unwahrscheinlicher durch das Ergebniss seiner Spaltung mittels starker Salzsäure: Während die synthetische Säure hierbei ihrer Constitution gemäss glatt in Benzoësäure und Carbostryl zerfällt:



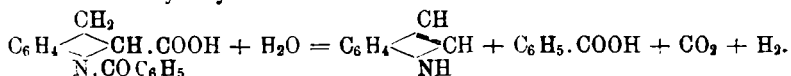
entsteht bei derselben Reaction aus der Säure, welche aus dem Benzoyltetrahydrochinaldin erhalten worden ist, Benzoësäure, Kohlensäure, Indol und Wasserstoff¹⁾).

Endlich konnte die von mir dargestellte Benzoylamidozimmtsäure durch Reduction mit Natriumamalgam unter gleichzeitiger Abspaltung der Benzoylgruppe und Addition von Wasserstoff in das Natriumsalz der *o*-Amido-hydrozimmtsäure verwandelt werden, welches durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali Benzoylamido-hydrozimmtsäure, beim Ansäuern seiner Lösung aber Hydrocarbostryl bildet.

Was endlich die früher schon kurz erwähnte Einwirkung von Natronlauge auf den Aldehyd betrifft, so ergab eine grosse Zahl von Versuchen, dass hierbei ein sehr complicirter Vorgang stattfindet, welcher unter anderen undefinirbaren Producten einen Körper von sauren Eigenschaften ergibt, der sich unter Zusammentritt zweier Moleküle des Ausgangsmaterials und Addition von 1 Mol. Wasser gebildet hat:



¹⁾ Diese Reaction scheint mir darauf hinzudeuten, dass die fragliche Säure eine *N*-Benzoylhydroindol-carbonsäure ist:



Die Beständigkeit einer solchen Säure gegen Oxydationsmittel ist nicht auffallend, da ja in ihr das Stickstoffatom benzoylirt ist, wodurch dem Oxydationsmittel der Angriffspunkt entzogen ist.

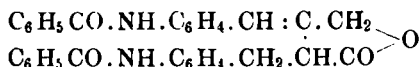
Bei der Abscheidung dieser Säure aus ihrer alkalischen Lösung oder rascher beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Wasser und ein lactonartiges Anhydrid $C_{32}H_{26}N_2O_4$, welches beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge das Natriumsalz der Säure zurückbildet.

Die bei der Alkalibehandlung des Benzoylamidozimtaldehyds entstehende Säure $C_{32}H_{26}N_2O_5$ muss daher als eine Oxy-carbonsäure aufgefasst werden.

Die Wirkung des Alkalis auf den Aldehyd scheint mithin ebenso verlaufen zu sein, wie bei denjenigen Aldehyden, deren Aldehydgruppe an einem aromatischen Kern haftet, d. h. von je zwei Aldehydgruppen ist die eine zur Carboxylgruppe oxydirt, die andere zur Carbinolgruppe reducirt, ausserdem aber hat sich eine Bindung zwischen je zweien dieser Moleküle hergestellt. Daraus ergeben sich als wahrscheinlichste Formeln für die Säure und ihr Lacton die folgenden:



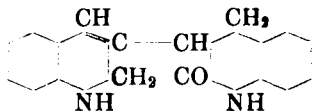
Säure



Lacton.

Allenfalls könnte an Stelle einer β -Oxysäure eine γ -Oxysäure vorliegen, auch ist die Stelle der Doppelbindung nicht ganz sicher.

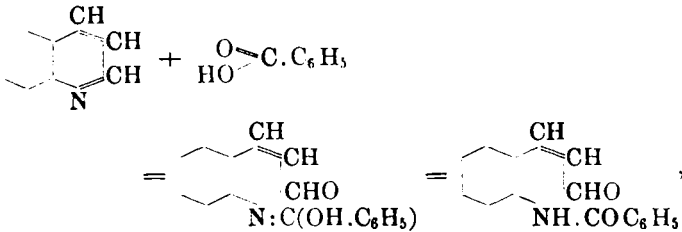
Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr lassen sich die Benzoylgruppen des Lactons bezw. der Säure glatt abspalten, und man erhält eine ziemlich zersetzliche und nicht krystallisirbare Base, welche, nach Schotten-Baumann benzoylirt, ein Monobenzoylproduct bildet, dessen Analyse annähernd auf die Formel $C_{25}H_{20}N_2O_2$ stimmende Werthe ergab. Danach wäre der Spaltungsbasis die Formel $C_{18}H_{16}N_2O$ zuzuertheilen, welche sich am ungezwungensten durch das Symbol



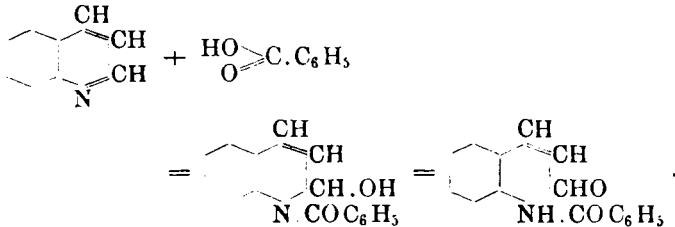
und die Bezeichnung Dihydrochinolyl-hydrocarbostyryl ausdrücken liesse. Eine solche Verbindung könnte nur eine Benzoylgruppe aufnehmen, da, wie ich mich überzeuge, das Hydrocarbostyryl, nach Schotten-Baumann behandelt, unverändert bleibt, also nur die Imidgruppe in dem Dihydrochinolincomplex benzoylirt werden kann.

Es soll versucht werden, durch das Studium der Einwirkung von Natronlauge auf Zimmtaldehyd diese eigenthümlichen Reactionen weiter aufzuklären.

Ueber den Mechanismus der Reaction, welche vom Chinolin zum *o*-Benzoylamidozimtaldehyd führt, lässt sich auch jetzt etwas Sicheres nicht aussagen. Soviel scheint durch frühere Untersuchungen festgestellt zu sein, dass das Chinolin ebensowenig wie das Pyridin im Stande ist, eine additionelle Verbindung mit Benzoylchlorid zu bilden¹⁾; wir werden also annehmen müssen, dass es die nascirende Benzoë Säure ist, welche sich an den Chinolincomplex anlagert, sei es, dass hierbei sogleich unter vollständiger Sprengung der Ringbindung der Aldehyd entsteht:



sei es, dass sich zunächst das Benzoyloxydihydrochinolin bildet, das sich dann in den Aldehyd umlagert:

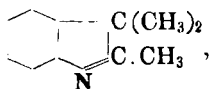


Ehe ich zur Beschreibung der einzelnen Versuche übergehe, will ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass bereits in einem Falle eine additionelle Verbindung von Benzoë Säure mit einer tertiären, cyclischen Base erhalten worden ist, welche in ganz analoger Weise entsteht, wie der Benzoylamidozimtaldehyd. Die in Rede stehende Verbindung wurde von Plancher und Bettinelli²⁾ durch Einwir-

¹⁾ Tschitschibabin, Chem. Centralblatt 1901, II, 543; Wedekind, diese Berichte 34, 2070 [1901]; Ann. d. Chem. 318, 103 [1901]; 323, 257 [1902].

²⁾ Gazz. chim. 29, 1, 112 [1899]. Hr. Plancher hat mich in dankenswerther Weise auf diese Literaturstelle aufmerksam gemacht.

kung von Benzoylchlorid und 20-procentiger Natronlauge auf das α, β, β -Trimethylindolenin,

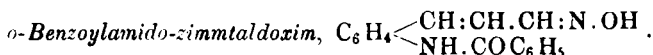


gewonnen.

Experimenteller Theil.

Da ich zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen eine grössere Menge *o*-Benzoylamidozimmtaldehyd brauchte, wurde dessen Darstellung gegen früher etwas abgeändert, wodurch eine beträchtliche Zeitersparniss erzielt werden konnte, obgleich die Ausbeuten hinter den früher angegebenen zurückblieben. Es wurde folgendermaassen verfahren:

24 g reines Chinolin (das sogenannte käufliche Chinolin erwies sich als untauglich) werden in 200 ccm 10-procentiger Natronlauge suspendirt, 50 g technisches Benzoylchlorid auf einmal zugesetzt und unter Köhlen mit fliessendem Wasser so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Die Weiterverarbeitung geschah in der früher angegebenen Weise. Das aus der sauren Lösung durch Natronlauge abgeschiedene und mit Aether aufgenommene Chinolin wurde nach dem Verdunsten des Aethers direct wieder verwendet. Die Ausbeute an Reactionsproduct betrug $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ des angewandten Chinolins.



Darstellung: Zu einer Auflösung von 0.5 g Natrium in 55 ccm Alkohol setzt man eine concentrirte, wässrige Lösung von 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat, fügt 5.4 g fein gepulverten *o*-Benzoylamidozimmtaldehyd zu und schüttelt einige Zeit, wobei der Aldehyd grösstentheils in Lösung geht. Beim Stehen der Mischung krystallisirt das Reactionsproduct theilweise aus. Nach einer halben Stunde wird mit viel Wasser versetzt, das Oxim durch Natronlauge in Lösung gebracht und aus der eventuell filtrirten Lösung durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Die Ausbeute ist befriedigend.

Zur Reinigung krystallisirt man das Oxim mehrmals aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol um und erhält es so in undeutlichen, kleinen, weichen Nadelchen, die in siedendem Wasser wenig, reichlich in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol löslich sind. Die Verbindung löst sich schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Aether, kaum in Ligroin, leicht dagegen in Eisessig und Aceton; aus letzteren Lösungen wird sie durch Wasser in feinen Nadelchen abgeschieden. Das Oxim schmilzt unter Braunfärbung und Aufschäumen bei 170 bis 171°.

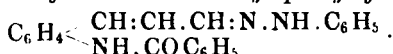
0.2284 g Sbst.: 0.601 g CO₂, 0.115 g H₂O. — 0.2334 g Sbst.: 21.8 ccm N (18°, 744.5 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₂. Ber. C 72.13, H 5.30, N 10.55.

Gef. » 71.76, » 5.63, » 10.54.

Ein zweites stereoisomeres Oxim konnte nicht aufgefunden werden.

o-Benzoylamido-zimtaldehyd-phenylhydrazon,



Darstellung: 5 g fein gepulverter *o*-Benzoylamidozimtaldehyd werden in 50 ccm Alkohol suspendirt und 2.2 g Phenylhydrazin zugesetzt, wobei sich die Mischung sofort hellgelb färbt. Beim Schütteln verwandelt sich die anfangs dünnflüssige Masse nach einigen Minuten in einen dicken Brei hellgelber Kryställchen, die man absaugt und aus Eisessig umkrystallisirt. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Zusatz von Wasser noch eine kleine Menge des Productes gewinnen. Die Gesamtausbeute ist fast quantitativ.

Das Hydrazon bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, gelbe, kleine Kryställchen, welche unter dem Mikroskop die Gestalt kurzer Stäbchen zeigen; der Schmelzpunkt liegt bei 183—184°.

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, ziemlich leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Chloroform und Essigester, etwas schwerer in Benzol, sehr wenig in Aether, nicht in Ligroin und Wasser. Die Lösung in Eisessig, worin die Substanz in der Hitze leicht löslich ist, besitzt eine rothgelbe Farbe. In wässriger Salzsäure ist das Hydrazon unlöslich.

0.1736 g Sbst.: 0.49 g CO₂, 0.0952 g H₂O. — 0.1868 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 745 mm).

C₂₂H₁₉ON₂. Ber. C 77.36, H 5.61, N 12.34.

Gef. » 76.98, » 6.13, » 12.30.

o-Benzoylamido-cinnamyliden-anilin, C₆H₄ $\begin{cases} \text{CH:CH.CH:N.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.CO C}_6\text{H}_5 \end{cases}$.

Darstellung: 5.4 g Benzoylamidozimtaldehyd werden fein gepulvert, in 40 ccm Alkohol suspendirt und 2 g Anilin zugesetzt. Beim Schütteln der hellgelben Mischung geseht sie nach ganz kurzer Zeit zu einem steifen Brei. Man setzt nun sofort 100 ccm Aether zu, worin das Reactionsproduct fast unlöslich ist, saugt ab und wäscht sorgfältig mit Aether aus, bis dieser farblos abläuft. Der schwach gelbliche, voluminöse Niederschlag wiegt 4.2 g. Aus der alkoholisch-ätherischen Mutterlauge lässt sich durch rasches partielles Abdunsten des Lösungsmittels eine weitere Menge des Reactionsproductes gewinnen, doch verwandelt sich ein Theil davon stets in dunkel gefärbte, klebrige Massen.

Zur Reinigung wird das Anilinproduct aus Alkohol umkrystallisirt, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass man die Lösung möglichst rasch erfolgen lässt, da siedender Alkohol die Verbindung all-

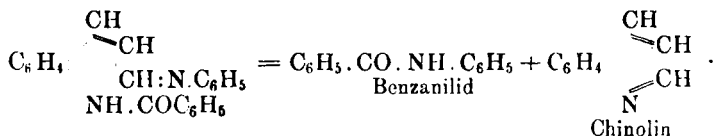
mählich zersetzt. Man erhält das Anil in voluminösen, zarten, blassgelben Nadelchen vom Schnmp. 144—145°, die sich leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, sehr schwer dagegen in Aether, Ligroin und Wasser lösen. Eisessig löst den Körper leicht mit tiefgelber Farbe; aus dieser Lösung lässt er sich durch Wasser nicht ausfällen. Auch beim Uebergiessen mit Salzsäure wird das Anil tiefgelb gefärbt, ohne sich jedoch zu lösen.

0.1772 g Sbst.: 0.5232 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.222 g Sbst.: 16.9 ccm N (14°, 750 mm).

C₂₂H₁₈ON₂. Ber. C 80.93, H 5.56, N 8.61.

Gef. » 80.53, » 5.69, » 8.80.

Es wurde schon oben angedeutet, dass siedender Alkohol zersetzend auf das Anilinproduct einwirkt; diese Zersetzung scheint der Hauptsache nach im Sinne der folgenden Gleichung zu verlaufen:



Aus 5.5 g Anil wurden nach einstündigem Kochen mit 50 ccm absolutem Alkohol und darauffolgendem Fällen des Reactionsproductes mit Wasser 3.4 g einer Substanz erhalten, welche anfangs aus Alkohol in Nadelchen krystallisirt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber schliesslich in den für das Benzanilid charakteristischen Blättchen erhalten wird, welche sowohl für sich, als auch mit auf die gewöhnliche Weise erhaltenem Benzanilid gemischt, bei 163° schmolzen und sich auch bei der Analyse als Benzanilid erwiesen.

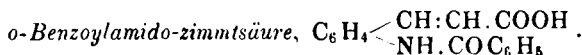
0.1824 g Sbst.: 0.5288 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1896 g Sbst.: 12 ccm N (12°, 753 mm).

C₁₃H₁₁ON. Ber. C 79.14, H 5.62, N 7.12.

Gef. » 79.07, » 6.02, » 7.41.

Behandelt man den Benzoylamidozimtaldehyd mit Methylanilin ganz in derselben Weise, wie es oben für die Darstellung des Anilinderivates angegeben ist, so ist auch nach 2-stündigem Stehen des Gemisches unter häufigem Schütteln eine Veränderung nicht zu beobachten. Beim Abfiltriren erhält man die Hauptmenge des angewandten Aldehyds unverändert zurück, und aus der alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure und Wasser nur eine geringe Menge stark zersetzter Substanz aus.

Endlich wurde noch versucht, den Benzoylamidozimtaldehyd durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in sein Diacetat überzuführen, doch ergab diese Reaction lediglich eine Spaltung des Aldehyds in Benzoësäure und Chinolin.



↙ Darstellung aus dem Aldehyd: 10 g *o*-Benzoylamidozimtaldehyd (1 Mol.) werden in 100 ccm Alkohol suspendirt, eine wässrige Lösung von 13.6 g Silbernitrat (2 Mol) und darauf 48 g 10-procentige Natronlauge (3 Mol. NaOH) zugesetzt und die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt, bis das schwarze Silberoxyd ganz in graues, schwammiges Silber übergegangen ist. Man giesst nun in viel Wasser, filtrirt und fällt die entstandene Säure mit Salzsäure aus. Sie wiegt nach dem Trocknen $7\frac{3}{4}$ g, entsprechend 73 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Zur Reinigung wird die Säure unter gelindem Erwärmen in Natriumcarbonat gelöst, von geringen Nebenproducten abfiltrirt und wieder gefällt. Schliesslich krystallisirt man aus viel Alkohol um und erhält kleine, glanzlose Nadelchen, welche unter dem Mikroskop die Gestalt flacher, rechtwinklig abgeschnittener Nadeln zeigen und nach vorherigem Sintern bei 262° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure löst sich sehr schwer in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht wird sie nur von Eisessig in der Siedehitze aufgenommen, schwerer von siedendem Alkohol.

Darstellung aus *o*-Amido-zimmtsäure. 2.2 g *o*-Amidozimmtsäure (welche nach dem von Gabriel¹⁾ angegebenen Reductionsverfahren aus der Nitrosäure gewonnen waren) werden in 50 ccm 2-procentiger Natronlauge gelöst, die Lösung mit 2 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen geschüttelt und die benzoylirte Säure durch Salzsäure abgeschieden. Das Filtrat, nochmals alkalisch gemacht und wieder mit 1 g Benzoylchlorid behandelt, ergab noch eine kleine Menge des Benzoylproducts. Insgesamt wurden erhalten 3.5 g Benzoylamidozimmtsäure statt der berechneten 3.6 g.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure zeigte vollkommene Uebereinstimmung mit der aus dem Aldehyd erhaltenen. Sie schmolz sowohl für sich als auch im Gemisch mit dieser bei 262° .

Die von Walter (loc. cit.) dargestellte und als *o*-Benzoylamido-zimmtsäure beschriebene Verbindung dagegen schmilzt bei $191\text{--}193^\circ$ und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

0.1562 g Sbst.: 0.4124 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.195 g Sbst.: 9.6 ccm N (18° , 748.5 mm).

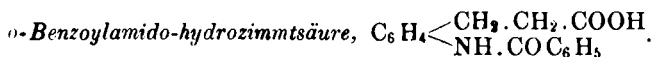
C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.88, H 4.90, N 5.26.

Gef. » 72.00, » 5.48, » 5.58.

Behufs Aufspaltung der Benzoylamido-zimmtsäure in Benzoesäure und Carbostyryl wurde 1 g Säure mit 10 ccm 36-procentiger Salzsäure im Rohr 2 Stunden lang auf $160\text{--}180^\circ$ erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine strahlige Krystallmasse: beim Öffnen zeigte sich kein Druck. Man verdünnt mit Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch, erwärmt gelinde bis zur Lösung und fällt das Carbostyryl durch Einleiten von Kohlensäure. Man erhält

¹⁾ Diese Berichte 15, 2294 [1882].

die Verbindung direct in den bekannten feinen, filzigen Nadeln; der gelöste Rest kann durch häufige Aetherextraction gewonnen werden. Insgesamt wurden erhalten 0.43 g statt der berechneten 0.54 g Carbostyryl. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man lange Prismen vom Schmp. 197°. Aus dem alkalischen Filtrat des Carbostyryls wurden durch Ansäuern und Ausäthern 0.44 g Benzoësäure gewonnen (berechnet 0.46 g).



Gegen saure Reductionsmittel ist die Benzoylamidozimmtsäure sehr widerstandsfähig; in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, nimmt sie dagegen leicht Wasserstoff an der Stelle der doppelten Bindung auf, doch wird dabei gleichzeitig die Benzoylgruppe abgespalten. Man erhält eine nach Benzaldehyd riechende Lösung, welche beim Ansäuern Benzoësäure und Hydrocarbostyryl abscheidet. Die alkalische Reductionsflüssigkeit enthält mithin die Natriumsalze der Benzoësäure und der *o*-Amidohydrozimmtsäure. Letztere Säure ist bekanntlich in freiem Zustande nicht beständig, sondern zerfällt spontan in Wasser und ihr inneres Anhydrid, das Hydrocarbostyryl. Wird nun die alkalische Reductionsflüssigkeit ohne vorheriges Ansäuern direct nach Schotten-Baumann benzoylirt, so entsteht beim Ansäuern eine Fällung von Benzoësäure und *o*-Benzoylamidohydrozimmtsäure. Durch wiederholtes Lösen in sehr verdünnter Natriumcarbonatlösung, Schütteln der Lösung mit Thierkohle, Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure und Stehenlassen der milchig getrübbten Flüssigkeit erhält man die Säure schliesslich rein und frei von Benzoësäure in zarten, kleinen Kryställchen, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. In heissem Wasser ist die Säure ziemlich leicht, sehr wenig dagegen in kaltem Wasser löslich. Sie zeigt keinen constanten Schmelzpunkt, sondern beginnt schon bei ca. 153° zu schmelzen, ist aber erst bei 170° vollständig klar geschmolzen. Wahrscheinlich zerfällt sie bei diesen Temperaturen in Benzoësäure und Hydrocarbostyryl.

0.1816 g Subst.: 0.4732 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 0.2578 g Subst.: 12.4 ccm N (18°, 749 mm).

C₁₆H₁₅O₃N. Ber. C 71.34, H 5.61, N 5.22.

Gef. » 71.07, » 5.96, » 5.45.

Zersetzung des o-Benzoylamido zimmtaldehyds durch Natronlauge.

Nach vielfacher Variirung der Bedingungen wurde die Reaction schliesslich in folgender Weise ausgeführt.

Darstellung des Lactons C₃₂H₂₆N₂O₄. 12.5 g fein gepulverter Benzoylamidozimmtaldehyd werden in 100 ccm Alkohol suspendirt, darauf 20 g 10-procentige Natronlauge (1 Mol. NaOH) zugesetzt, wobei sich das Gemisch

sobald gelb färbt, und nun auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln erwärmt. Die Farbe geht dabei über Gelbroth in Braunroth über, und es löst sich alles auf. Wenn dieser Farbenumschlag eingetreten ist, wird mit Wasser auf 1 L aufgefüllt und zur Abscheidung des in der Flüssigkeit suspendirten, äussert fein vertheilten, gelbrothen Niederschlages Kochsalz zugesetzt, bis sich die Flüssigkeit klärt. Man filtrirt nun und fällt mit Salzsäure. Der fast farblose Niederschlag wird einige Zeit mit Wasser gekocht, um die Säure in ihr Lacton zu verwandeln, und darauf in Aceton gelöst und nach dem Erkalten der Lösung Wasser bis zur eben noch verschwindenden Trübung zugesetzt. Beim Stehen krystallisiren harte, farblose Prismen aus. Diese Reinigung wird 2—3 Mal wiederholt.

Das Lacton schmilzt bei 268—269° nach vorherigem Sintern. Es bildet blendend weisse, kleine, harte Krystalle, welche unter dem Mikroskop die Gestalt durchsichtiger, sechsseitiger Täfelchen zeigen. Es löst sich kaum in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroin, schwer in Benzol, leichter in Chloroform, ziemlich leicht in heissem Aceton und Eisessig. Die Verbindung besitzt dieselbe empirische Zusammensetzung wie der Benzoylamidozimmtaldehyd.

0.2284 g Sbst.: 0.6376 g CO₂, 0.116 g H₂O. — 0.1892 g Sbst.: 0.5310 g CO₂, 0.0903 g H₂O. — 0.2632 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 751 mm).

C₃₂H₂₆N₂O₄. Ber. C 76.45, H 5.22, N 5.59.
Gef. » 76.13, 76.55, » 5.68, 5.37, » 6.04.

Das durch Kochsalz abgeschiedene Nebenproduct der Reaction liess sich auf keine Weise reinigen. Das Filtrat des Lactons bezw. der zuerst entstandenen Säure enthält immer etwas Benzoëssäure.

Das Lacton löst sich nicht in kalter, sehr schwer in siedender, wässriger Natronlauge, durch alkoholische Natronlauge dagegen wird es beim Erwärmen leicht gelöst. Giesst man diese Lösung in Wasser, so bleibt sie klar, und auf Zusatz von Salzsäure entsteht eine voluminöse Fällung der Säure, welche sich bei sofortigem Zusatz von Natriumcarbonat wieder löst, nach kurzem Stehen aber nur noch theilweise darin löslich ist; nach dem Kochen mit Wasser ist die Säure wieder in das Lacton übergegangen. Die freie Säure konnte wegen dieser leichten Anhydrisirbarkeit nicht zur Analyse gebracht werden, dagegen wurde durch einen quantitativen Versuch die Menge Natronlauge festgestellt, welche zur Lösung des Lactons erforderlich ist.

0.85 g Lacton werden mit 0.7 g 10-procentiger Natronlauge und 10 ccm Alkohol bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es war alles in Lösung gegangen, und eine geringe Spur Säure rief sofort Trübung hervor: die Natronmenge war also zur Lösung gerade ausreichend gewesen. Theoretisch berechnen sich für 0.85 g C₃₂H₂₆N₂O₄ zu ihrer Ueberführung in C₃₂H₂₇N₂O₅Na 0.677 g 10-procentiger Natronlauge.

Das so hergestellte Natriumsalz wurde in das Silbersalz übergeführt und dieses analysirt.

0.5366 g Sbst.: 0.089 g Ag.

$C_{32}H_{27}N_2O_5$ Ag. Ber. Ag 17.21. Gef. Ag 16.59.

Mit rauchender Salzsäure im Rohr erhitzt, bleibt das Lacton bei 120—130° nach mehreren Stunden noch fast ganz unverändert, erst bei 160—170° wurde eine glatte Abspaltung der Benzoylgruppen erzielt. Der Rohrinhalt wird in Wasser gelöst und mit Natronlauge alkalisch gemacht, wodurch die Spaltungsbasis als fast farblose, amorphe Masse abgeschieden wird. Die Lösung enthält benzoösaures Natrium.

Da die Base weder durch Behandeln mit Lösungsmitteln, noch durch Ueberführung in Salze — sie löst sich in sehr verdünnten Mineralsäuren in der Kälte ganz auf — gereinigt werden konnte, wurde sie in frisch gefälltem Zustande mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt und das zunächst halbhart ausgeschiedene Benzoylproduct durch Auskochen mit Alkohol und darauf durch Lösen in Eisessig und Versetzen der erkalteten Lösung mit Wasser bis zur eben verschwindenden Trübung gereinigt. Das Benzoylproduct krystallisiert beim Stehen der essigsäuren Lösung in kleinen, ganz schwach gefärbten Prismen, die bei 158° zu sintern beginnen und bei 174° unter heftigem Aufschäumen sich zersetzen.

0.1298 g Sbst.: 0.3782 g CO_2 ¹⁾. — 0.1656 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 748.5 mm).

$C_{25}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 78.90, N 7.38.

Gef. » 79.47, » 7.25.

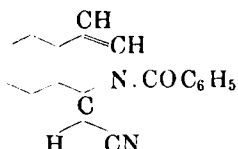
Kapitel II: Isochinolin.

Wenn man Isochinolin in derselben Weise, wie es beim Chinolin beschrieben wurde, mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt, so findet eine Einwirkung der entstehenden Benzoösaure auf die Base nicht statt, sondern man erhält neben viel Benzoösaureanhydrid und Benzoösaure das angewandte Isochinolin unverändert zurück.

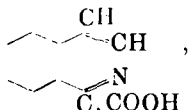
Ersetzt man die Natronlauge durch eine Cyankaliumlösung, so findet eine ganz analoge Reaction statt wie die beim Chinolin beschriebene; während aber dort bei Anwendung von 2 Molekulargewichten Benzoylchlorid auf 1 Molekulargewicht Chinolin fast die gesammte Menge der Base in Reaction tritt, konnte vom Isochinolin unter diesen Bedingungen nur etwa $\frac{1}{3}$ in das Reactionsproduct verwandelt werden. Da die aus dem Isochinolin entstehende Verbindung nicht wie das entsprechende Chinolinderivat in Aether ganz unlöslich ist, so musste die Aufarbeitung der Reactionsproducte in der weiter unten beschriebenen Weise abgeändert werden.

¹⁾ Die Wasserstoffbestimmung war in Folge eines Versehens zu hoch ausgefallen.

Der entstehende Körper ist isomer mit dem 1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydrochinolin. Die Stelle des Eintritts der Cyangruppe konnte hier nicht in derselben einfachen Weise ermittelt werden wie bei dem Chinolinderivat, doch ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass das Kohlenstoffatom 1 diese Gruppe aufgenommen hat, sodass wir dem aus Isochinolin entstehenden Körper die Formel



und die Bezeichnung 1-Cyan-2-benzoyl-1.2-dihydroisochinolin beizulegen haben. Diese Verbindung zeigt ein ganz analoges Verhalten wie der entsprechende Körper der Chinolinreihe. Rauchende Salzsäure spaltet sie in Benzaldehyd und ein Gemenge der Isochinolin-carbonsäure-(1),

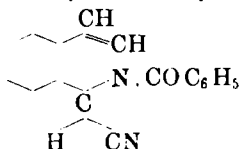


und ihres Amids. Daneben entstehen zwei schön krystallisierende Nebenproducte, welche jedoch wegen ihrer äusserst geringen Menge nicht näher untersucht werden konnten.

Die Isochinolincarbonensäure, welche man einfacher als Isochinaldinsäure bezeichnen könnte, zeigt in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit der Chinaldinsäure. Sie löst sich wie diese in Mineralsäuren, bildet ein schön krystallisirendes, nicht ganz leicht lösliches salzsaures Salz und zerfällt bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Isochinolin.

Experimenteller Theil.

1-Cyan-2-benzoyl-1.2-dihydroisochinolin,



Darstellung: 15 g Isochinolin werden in 300 g einer 10-procentigen Cyankaliumlösung (4 Mol.-Gew. KCN) suspendirt und mit 33 g technischem Benzoylchlorid (2 Mol.-Gew.) in kleinen Portionen geschüttelt, wobei sich die Mischung anfangs vorübergehend gelbroth färbt. Man giesst nun die wässrige Lösung möglichst von dem dickflüssigen Reactionsproduct ab, schüttelt

dieses mit 10-procentiger Salzsäure gut durch, saugt den nunmehr fest gewordenen Niederschlag ab und wäscht mit Salzsäure nach. Aus der salzsauren Lösung lässt sich durch Alkalischemachen und Ausäthern das unveränderte Isochinolin zurückgewinnen. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung des Benzoesäureanhydrids mit wenig Aether gewaschen, der Aether verdunstet und der auf Thon getrocknete Rückstand mehrmals mit Ligroin ausgekocht, wobei noch eine kleine Menge des Reactionsproductes, welche mit in die ätherische Lösung übergegangen war, ungelöst zurückbleibt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus 96-procentigem Alkohol wurden 11.1 g Cyanbenzoyldihydroisochinolin gewonnen, entsprechend 36.7 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Cyanbenzoyldihydroisochinolin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp. 125—126°. Durch längeres Kochen mit Alkohol wird es unter Entwicklung von Blausäuregeruch partiell zersetzt. Es löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Aceton schon in der Kälte, etwas schwerer in Eisessig; in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol löst es sich leicht, auch grössere Mengen Aether nehmen es ziemlich leicht auf. In Ligroin und Benzin löst es sich schwer, kaum in Wasser.

0.1796 g Sbst.: 0.5154 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 18.4 ccm N (15°, 748.5 mm).

C₁₇H₁₂ON₂. Ber. C 78.41, H 4.65, N 10.79.

Gef. • 78.26, » 5.02, » 11.01.

Zersetzung des Cyan-benzoyl-dihydroisochinolins durch rauchende Salzsäure.

Isochinaldinsäure, C₉H₆N.CO.OH und *Isochinaldinsäure-amid*,
C₉H₆N.CO.NH₂.

10 g feingepulvertes Cyanbenzoyldihydroisochinolin werden mit 100 ccm 36-procentiger Salzsäure übergossen und unter zeitweiligem Schütteln einen Tag lang stehen gelassen. Das Product löst sich dabei grösstentheils mit rothgelber Farbe auf. Man verdünnt nun mit 500 ccm Wasser, neutralisirt genau mit Natriumcarbonat und treibt den entstandenen Benzaldehyd mit Wasserdampf ab. In dem Kolbenrückstand ist ein rothbraunes, schmieriges Product suspendirt. Die davon abfiltrirte wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Natriumcarbonat das Isochinaldinsäureamid in kleinen Nadelchen aus, der Rest lässt sich durch Einengen der Flüssigkeit gewinnen. Zur Isolirung der Isochinaldinsäure wird die wässrige Lösung mit Essigsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, mit Kupfersulfatlösung versetzt und weiter gekocht, bis das entstandene Kupfersalz sich von der klar gewordenen Flüssigkeit abscheidet. Das gut ausgewaschene Kupfersalz wird in heissem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung der Isochinaldinsäure zur Trockne verdampft.

Das Isochinaldinsäure-amid löst sich leicht in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in heissem Wasser sowie in Benzol und

Alkohol; in Aether ist es ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Ligroin. Aus Benzol krystallisirt es in kleinen Nadeln vom Schmp. 168—169°.

0.209 g Sbst.: 0.5294 g CO₂, 0.097 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₀H₈ON₂. Ber. C 69.71, H 4.68, N 16.31.

Gef. » 69.08, » 5.19, » 16.68.

Die Isochinaldinsäure löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwer in kaltem; in Methylalkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton ist sie schon in der Kälte leicht löslich, in kaltem Aethylalkohol löst sie sich ziemlich schwer, leicht dagegen in heissem. In Benzol ist sie auch beim Kochen ziemlich schwer löslich, sehr wenig in Ligroin und Benzin. Aus Benzol krystallisirt sie in compacten, kleinen Kryställchen, welche bei 161° unter Zersetzung und Auftreten des Geruchs nach Isochinolin schmelzen.

Wenn es sich lediglich um die Gewinnung der Isochinaldinsäure selbst handelt, so ist es zweckmässig, die salzsaure Reactionsflüssigkeit ohne vorherige Neutralisation nach dem Verdünnen mit Wasser mit Wasserdampf zu behandeln und den Kolbenrückstand nach dem Filtriren zur Trockne zu verdampfen. Man erhält dann eine Krystallisation des salzsauren Salzes der Isochinaldinsäure, welche in Wasser gelöst und durch Zusatz von Natriumacetat und Kupfersulfat in das Kupfersalz der Isochinaldinsäure verwandelt werden kann.

Das Silbersalz und das Quecksilberoxydsalz der Isochinaldinsäure sind in kochendem Wasser leicht löslich; das Baryumsalz bildet kleine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

0.2076 g Sbst.: 0.528 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.2436 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 749 mm).

C₁₀H₇O₂N. Ber. C 69.33, H 4.08, N 8.11.

Gef. » 69.36, » 4.75, » 8.32.

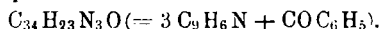
Das nach der Behandlung mit Wasserdampf in der wässrigen Lösung der Chinaldinsäure und ihres Amids suspendirte Nebenproduct konnte durch mehrmaliges Lösen in heissem Methylalkohol, Behandeln der Lösung mit Thierkohle und Abdunsten des Lösungsmittels in der Kälte schliesslich in gelben Krystallen erhalten werden, aus welchen siedendes Benzin einen Theil herauslöste, während ein anderer Theil ungelöst blieb. Der ungelöste Theil krystallisirt aus wenig Methylalkohol in farblosen, harten, dicken Prismen vom Schmp. 151°, welche sich leicht in Benzol, Methyl- und Aethyl-Alkohol, ziemlich schwer in Benzin und Aether lösen.

0.0912 g Sbst.: 4 ccm N (17°, 744 mm).

Gef. N 4.96.

Vielleicht liegt in dieser Verbindung der Benzoinester der Isochinaldinsäure vor (vergl. die erste Mittheilung). Der in Benzin gelöste Theil wird nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf Thon abgepresst und unter Zusatz von Thierkohle aus Methylalkohol, dann aus Benzin umkrystallisirt.

Er bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 123—124°. Die Analyse stimmte auf die complicirte Formel



0.087 g Subst.: 0.2656 g CO₂, 0.039 g H₂O. — 0.155 g Subst.: 11.8 ccm N (18°, 751 mm). — 0.1188 g Subst.: 9.1 ccm N (18°, 745.5 mm).

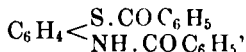
C₃₄H₂₃N₃O. Ber. C 83.39, H 4.73, N 8.61.

Gef. » 83.26, » 5.01, » 8.65, 8.64.

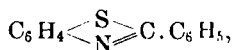
Eine nähere Untersuchung dieser Verbindung konnte wegen der geringen Menge, in der sie entsteht, nicht ausgeführt werden.

Kapitel III. Benzthiazol.

Den Ausgangspunkt meiner Arbeiten über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali auf tertiäre Basen bildete ein Versuch, Benzoylchlorid mit Benzthiazol in Reaction zu bringen, um so zu einem Keton der Benzthiazolreihe, dem Benzthiazylphenylketon, zu gelangen. Bei diesem Versuche zeigte es sich nun, dass die beiden Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, wenn man der Luftfeuchtigkeit den Zutritt gestattet. Hierbei wird zwar stets ein grosser Theil des Benzthiazols als salzsaures Salz zurückgewonnen, ein anderer Theil davon aber verwandelt sich in ein Gemenge zweier Verbindungen, welche sich bei näherer Untersuchung als Dibenzoyl-*o*-amidothiophenol,



und als Phenyl-benzthiazol,



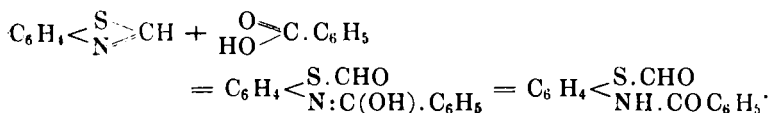
zu erkennen gaben.

Besser als mit Benzoylchlorid und Wasser verläuft die Benzoylirung, wenn man sie nach Schotten-Baumann ausführt, also in derselben Weise verfährt, wie es in der ersten Mittheilung für das Chinolin angegeben ist.

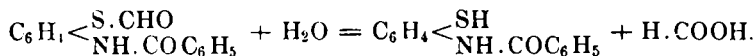
Hierbei entsteht bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Benzthiazol als Hauptproduct das Dibenzoyl-*o*-amidothiophenol in einer Ausbeute von etwa 40 pCt. der Theorie, daneben bildet sich eine kleine Menge Phenylbenzthiazol, und etwa 20 pCt. vom angewandten Benzthiazol konnten zurückgewonnen werden.

Wenn man die Formeln der entstandenen Reactionsproducte mit denjenigen des Benzthiazols vergleicht, so ergibt sich, dass bei der Benzoylirung das im Benzthiazol zwischen dem Schwefel- und dem Stickstoff-Atom gelagerte Kohlenstoffatom herausgespalten wird. Dieses Kohlenstoffatom konnte in der Reactionsflüssigkeit als Ameisen-

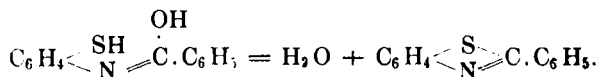
säure — wengleich nur qualitativ —, nachgewiesen werden. Daraus ergibt sich nun folgende Anschauung über den Mechanismus der Reaction. Die aus dem Benzoylchlorid zunächst entstehende Benzoesäure wirkt im Entstehungszustande derart auf das Benzthiazol ein, dass sie den Thiazolring aufspaltet, indem sie sich an die Base addirt:



Die so in erster Phase entstehende Verbindung, welche das Analogon des aus Chinolin und Benzoesäure entstehenden *o*-Benzoylamidozimaldehyds darstellt, lässt sich auffassen als ein Thioester der Ameisensäure. Sie zerfällt zunächst weiter in ihre Componenten: Ameisensäure und *o*-Benzoylamidothiophenol:



Das *o*-Benzoylamidothiophenol ist, wie weiter unten gezeigt werden wird, eine sehr unbeständige Verbindung, welche äusserst leicht in Wasser und Phenylbenzthiazol zerfällt:



Dieser Vorgang findet aber im vorliegenden Falle nur in geringem Umfang statt; die Hauptmenge des Benzoylamidothiophenols dagegen wird durch das im Ueberschuss vorhandene Benzoylchlorid in Dibenzoyl-*o*-amidothiophenol verwandelt.

Diese Erscheinungen bilden das vollkommenste Analogon zu denjenigen Vorgängen, welche sich nach den Untersuchungen von Bamberger und Berlé¹⁾ bei der Behandlung des Benzimidazols mit Benzoylchlorid und Natronlauge abspielen.

Wenn man das Dibenzoyl-*o*-amidothiophenol mit wässriger Natronlauge kocht, so geht es nach einiger Zeit in Lösung. Diese Lösung liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid wieder die Dibenzoylverbindung zurück und enthält mithin das Natriumsalz des *o*-Benzoylamidothiophenols, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{SNa} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} >$, welches durch einseitige Entbenzoylirung aus der Dibenzoylverbindung entstanden ist. Versucht man nun, aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern das freie Benzoylamidothiophenol abzuschneiden, so erhält man statt dieser Verbindung ein in Alkalien nicht mehr lösliches Product, welches sich als

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 342 [1893].

identisch mit dem bekannten Phenylbenzthiazol¹⁾ erwies und welches nach der oben gegebenen Gleichung aus dem Benzoylamidothiophenol durch Wasserabspaltung entstanden ist.

Setzt man das Kochen des Dibenzoylamidothiophenols mit Natronlauge nach der Lösung noch längere Zeit fort, so wird auch die am Stickstoff haftende Benzoylgruppe abgespalten, und es entsteht das Natriumsalz des *o*-Amidotbiophenols. Durch Ansäuern der Lösung und Versetzen mit Eisenchloridlösung wurde daraus das Diamidodiphenyldisulfid gewonnen. Diese Zersetzung verläuft quantitativ.

Es wurde auch versucht, durch Behandeln des Benzthiazols mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Cyankaliumlösung zu einer analogen Verbindung zu gelangen, wie wir sie bei dieser Reaction in der Chinolin- und Isochinolin-Reihe kennen gelernt haben, doch war der Verlauf immer nur derselbe wie bei der Benzoylirung bei Gegenwart von Wasser oder Natronlauge; eine Einführung der Cyangruppe ohne Aufspaltung des Benzthiazolringes gelang nicht.

Experimenteller Theil.

Das zu meinen Versuchen erforderliche Benzthiazol wurde aus dem Natriumsalz der Benzthiazolcarbonsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure dargestellt. Das benzthiazolcarbonsaure Natrium gewann ich nach dem früher²⁾ von mir angegebenen Verfahren durch Oxydation von thiooxanilsaurem Natrium mit Ferricyankalium.

Darstellung von Benzthiazol: Je 30 g benzthiazolcarbonsaures Natrium werden mit 60 g 10-procentiger Salzsäure und 100 g Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis das Salz vollkommen verschwunden ist und sich an seiner Stelle ein hellgelbes Oel abgeschieden hat. Man macht nun alkalisch, äthert drei Mal aus, trocknet die Aetherlösung mit Chlorcalcium, treibt den Aether ab und reinigt das Benzthiazol durch fractionirte Destillation. Ausbeute 18 g = 90 pCt. der Theorie. Sdp. 220—231°.

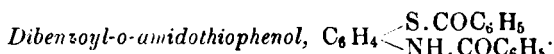
Benzoylirung des Benzthiazols: 20 g Benzthiazol werden in 40 ccm 10-procentiger Natronlauge und 140 ccm Wasser suspendirt und in kleinen Portionen unter jedesmaligem Schütteln bis zum Verschwinden des Chloridgeuchs 42 g Benzoylchlorid zugesetzt. Gleichzeitig giebt man allmählich 120 ccm 10-procentiger Natronlauge zu, sodass die Reaction stets alkalisch ist. Die Mischung färbt sich anfangs vorübergehend gelb. Die am Ende der Reaction ausgeschiedene halb feste Masse wird zunächst mit verdünnter Salzsäure durchgearbeitet, um das unveränderte Benzthiazol zu lösen. Die salzsaure Lösung wird mit der alkalischen Benzoylirungsflüssigkeit vereiniget, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Zurückgewonnen wurden 3.8 g Benzthiazol. Das Reactionsproduct wird mehrmals mit Aether durchgearbeitet, filtrirt und mit Aether nachgewaschen. Dabei bleibt die Hauptmenge des Dibenzoyl-

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 12, 2360 [1879].

²⁾ Diese Berichte 37, 3731 [1904].

amidothiophenols ungelöst. Der Aetherrückstand wird kurze Zeit mit Natronlauge gekocht, der beim Erkalten erstarrende Rückstand wieder mit etwas Aether behandelt und so der Rest der Dibenzoylverbindung gewonnen. Die Natronlösung scheidet beim Ansäuern neben Benzoëssäure etwas Phenylbenzthiazol ab, welches durch Digeriren mit Natriumcarbonatlösung für sich erhalten wird. Diese kleine Menge Phenylbenzthiazol ist durch Zersetzung der Dibenzoylverbindung durch die Natronlauge entstanden. Das direct gebildete Phenylbenzthiazol befindet sich in dem ätherischen Auszug von der letzten Portion der Dibenzoylverbindung. Man vereinigt nun die beiden Portionen der Dibenzoylverbindung, krystallisirt sie aus viel Alkohol um und erhält 17.5 g reines Dibenzoylamidothiophenol. Das Phenylbenzthiazol reinigt man durch Aufnehmen in rauchender Salzsäure, Fällen der durch Glaswolle filtrirten Lösung mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol.

Zum Nachweise der Ameisensäure wird die alkalische Benzoylirungsflüssigkeit angesäuert, die Benzoëssäure abfiltrirt, wieder alkalisch gemacht, auf ein kleines Volum eingedampft, dann nach abermaligem Ansäuern und Abfiltriren der Benzoëssäure mit Natriumcarbonat neutralisirt, Oxalsäure zugesetzt und die Ameisensäure mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat zeigt nun die reducirenden Eigenschaften der Ameisensäure: Abscheidung von Silber aus Silbernitratlösung, Reduction von Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, Fällung von Bleiformiat aus einer Bleiacetatlösung. Zu einer quantitativen Bestimmung reichte jedoch die Menge der erhaltenen Ameisensäure nicht aus.

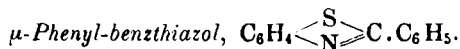


Das Dibenzoylamidothiophenol löst sich leicht in Chloroform schon in der Kälte, in Alkohol, Eisessig und Aceton löst es sich in der Hitze leicht, schwerer in Aether und in siedendem Benzol. Von Benzin und Ligroïn wird es sehr schwer aufgenommen. Es krystallisirt aus Alkohol in dünnen Stäbchen vom Schmp. 154—155°.

0.1444 g Sbst.: 0.3798 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.2654 g Sbst.: 10.5 ccm N (12°, 757 mm). — 0.2704 g Sbst.: 10.3 ccm N (12°, 750.5 mm). — 0.2336 g Sbst.: 0.1643 g BaSO₄. — 0.347 g Sbst.: 0.2427 g BaSO₄.

(C₂)₂H₁₅O₂NS. Ber. C 72.03, H 4.53, N 4.21, S 9.62.

Gef. » 71.73, » 5.02, » 4.66, 4.45¹⁾, » 9.66, 9.60¹⁾.



Das aus dem Benzthiazol durch directe Benzoylirung erhaltene Phenylbenzthiazol zeigte alle Eigenschaften des zuerst von Hofmann (loc. cit.) aus Benzanilid und Schwefel dargestellten Körpers. Hofmann giebt den Schmelzpunkt seiner Verbindung zu 115° an, Jacob-

¹⁾ Analyse der bei Gegenwart von Cyankaliumlösung dargestellten Substanz.

son¹⁾ fand 114°. Die von mir dargestellte Verbindung schmolz sowohl für sich als auch im Gemisch mit dem nach Hofmann's Methode gewonnenen Product bei 114°.

0.1992 g Sbst.: 0.5396 g CO₂, 0.082 g H₂O. — 0.2474 g Sbst.: 14.6 ccm N (12°, 750.5 mm). — 0.2796 g Sbst.: 0.3118 g BaSO₄.

C₁₃H₉NS. Ber. C 73.88, H 4.29, N 6.65, S 15.18.

Gef. » 73.88, » 4.60, » 6.89, » 15.31.

Zur Darstellung des Phenylbenzthiazols aus Dibenzoylamidothiophenol wird dieses mit überschüssiger 10-procentiger Natronlauge gekocht, bis alles gelöst ist, darauf die erkaltete Lösung mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt, mit Natriumcarbonatlösung digerirt, um die Benzoësäure heraus zu lösen, und das Ungelöste aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene Verbindung erwies sich in allen Stücken als identisch mit Phenylbenzthiazol.

o, o'-Diamido-diphenyldisulfid, NH₂.C₆H₄.S.S.C₆H₄.NH₂.

Darstellung: 5 g Dibenzoylamidothiophenol werden mit 100 ccm 10-procentiger Natronlauge 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Lösung unter Luftabschluss erkalten gelassen, dann mit Salzsäure angesäuert, die ausgefallene Benzoësäure rasch abgesaugt und das Filtrat mit Eisenchloridlösung versetzt, bis die Flüssigkeit stark gelb gefärbt bleibt. Man giebt nun concentrirte Salzsäure zu und erhält eine krystallinische Abscheidung des in starker Salzsäure sehr schwer löslichen salzsauren Salzes des Diamidodiphenyldisulfids. Löst man dieses Salz unter Zusatz von Natronlauge in siedendem Alkohol, so krystallisiren beim Erkalten die grossen, hellgelben Blätter des Diamidodiphenyldisulfids aus. Erhalten wurden unter Benutzung der Mutterlauge 1.5 g Disulfid, entsprechend 80 pCt. der Theorie, und 3.4 g Benzoësäure, entsprechend 93 pCt. der Theorie.

Das Disulfid schmolz bei 93° und zeigte die von Hofmann²⁾ für die Verbindung angegebenen Eigenschaften.

0.1924 g Sbst.: 0.3576 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂N₂S₂. Ber. S 25.82. Gef. S 25.52.

Kapitel IV. Pyridin.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Pyridin mit Benzoylchlorid und schüttelt, so scheidet sich momentan Benzoësäureanhydrid ab. Es wurden nun Versuche angestellt, durch Aenderung der Bedingungen eine Einwirkung des Benzoylchlorids zu erzielen, doch wurde stets nur dasselbe Resultat erhalten. Auch bei Gegenwart von Cyankaliumlösung konnte das angestrebte Ziel nicht erreicht werden. Allerdings deutete eine dabei auftretende Färbung des Gemisches

¹⁾ Diese Berichte 19, 1069 [1886].

²⁾ Diese Berichte 12, 2364 [1879].

darauf hin, dass eine wenn auch nur geringe Einwirkung stattfand, doch konnte das entstandene dunkelfarbige Product wegen seiner geringen Menge und seiner Zersetzlichkeit nicht näher untersucht werden.

Kapitel V. Acridin.

Es war von vornherein zu erwarten, dass das Acridin mit Benzoylchlorid und Natronlauge nicht reagiren würde, da, wie es den Anschein hat, die zwischen Benzoylchlorid, Natronlauge und tertiären cyclischen Basen verlaufende Reaction stets mit einer Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes verbunden ist (verg. Chinolin und Benzthiazol) und eine solche Aufspaltung beim Acridin, dessen Stickstoff ebenso wie das mittlere Kohlenstoffatom beiderseits an Benzolkerne gebunden ist, jedenfalls nur sehr schwer eintritt. Dementsprechend lieferte die Behandlung des Acridins mit Benzoylchlorid und Natronlauge neben den Zersetzungsproducten des Chlorids nur unverändertes Acridin zurück.

Da die Einwirkung von Benzoylchlorid und Cyankaliumlösung beim Chinolin in recht glatter Reaction zu einem Körper führt, welcher ein Additionsproduct von Chinolin mit der Benzoyl- und der Cyan-Gruppe darstellt, so durfte man hoffen, dass eine ähnliche Verbindung auch aus dem Acridin entstehen würde, da dessen mittleres Kohlenstoffatom ähnliche nahe Beziehungen zum Stickstoffatom aufweist, wie das α -Kohlenstoffatom des Chinolinringes, und da ferner eine Ringspaltung bei dieser Reaction nicht erforderlich ist. Der Versuch zeigte indessen auch hier die Unfähigkeit des Benzoylchlorids, mit der Base zu reagiren.

Auch bei dieser Arbeit hatte ich mich wieder der werthvollen Hülfe von Hrn. Dr. Unverzagt zu erfreuen.

591. Otto Fischer und Eduard Hepp:

Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aposafrazone.

(Eingegangen am 7. October 1905.)

Vor kurzem¹⁾ haben die HH. Kehrman und de Gottrau durch Synthese den Nachweis geführt, dass das von uns durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Naphtophenoxazon²⁾ gewonnene Oxim die isomere Formel eines Amino-naphtophenoxazons besitzt. Sie nehmen an, dass das Hydroxylamin »amidirend« wirke und nicht oximirend.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2574 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 36, 1807 [1903].