

Reinigung und Eigenschaften sind die gleichen wie oben.

0.3751 g Sbst.: 0.7032 g CO₂, 0.1725 g H₂O. — 0.3575 g Sbst.: 39.1 ccm N (20°, 719 mm). — 0.1768 g Sbst.: 0.1151 g BaSO₄.

C₁₅H₁₇O₅N₃S. Ber. C 51.25, H 4.88, N 11.97, S 9.13.
Gef. » 51.13, » 5.15, » 11.87, » 8.94.

242. Alex. Orechhoff und S. Meerson: Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. II. Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus unsymmetrischen Carbinolchloriden.

[Aus dem Laboratorium für Theoret. u. Techn. Chemie der Universität Genf.]

(Eingegangen am 4. Juni 1912.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns¹⁾ gemeinschaftlich mit Frl. R. Konowaloff gezeigt, daß die Untersuchung der Abspaltungen aus unsymmetrischen Verbindungen uns ein Mittel gibt, die relative Stärke des von verschiedenen Radikalen ausgeübten Einflusses zu beurteilen und somit den Weg für ein vergleichendes Studium der »reaktivierenden Wirkung« dieser Radikale eröffnet.

In der 1. Mitteilung wurde am Beispiel des Phenäthyl-dibenzyl-carbinolchlorids nachgewiesen, daß der stärkste reaktivierende Einfluß auf die Wasserstoffatome der Methylengruppe von dem am nächsten stehenden Phenyl ausgeübt wird.

Um nun die Allgemeinheit dieser Erscheinung zu prüfen, haben wir das Phenäthyl-benzyl-methyl-carbinolchlorid in derselben Weise untersucht. Aus diesem konnten bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung die drei folgenden Kohlenwasserstoffe entstehen:

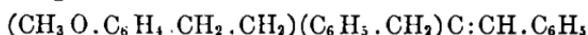
- I. . . . C₆H₅.CH₂.CH:C(CH₃)(CH₂.C₆H₅),
- II. . . . (C₆H₅.CH₂.CH₂)(CH₃)C:CH.C₆H₅,
- III. . . . (C₆H₅.CH₂.CH₂)(C₆H₅.CH₂)C:CH₂.

Die Untersuchung des erhaltenen Kohlenwasserstoffs ergab nun, daß ihm die Formel II zukommt, da er bei der Ozonidspaltung glatt in Benzaldehyd und Benzylaceton zerfällt. Dieses Resultat deckt sich also mit dem in der 1. Abhandlung mitgeteilten vollständig.

Um nun zu sehen, ob vielleicht eine Substitution des Benzolkerns der Phenäthylgruppe deren reaktivierenden Einfluß zu vergrößern vermag, haben wir zunächst das [*o*-Methoxy-phenäthyl]-dibenzyl-carbinolchlorid untersucht.

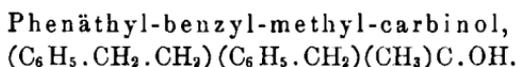
¹⁾ A. Orechhoff und R. Konowaloff, B. 45, 861 [1912].

Es stellte sich dabei heraus, daß die Methoxylgruppe gar keinen Einfluß ausübt, und daß auch hier das nächste Phenyl die Methylengruppe am stärksten beeinflußt, indem sich aus dem obigen Chlorid ein ungesättigter Phenoläther von der Konstitution



bildet.

Experimentelles.

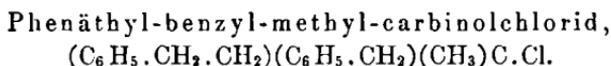


Aus 6 g Magnesium (1 At.) und 32 g Benzylchlorid wird in der üblichen Weise eine Lösung von Benzylmagnesiumchlorid dargestellt und zu dieser 37 g Benzyl-aceton, verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther, langsam zuliessen gelassen. Die Reaktion verläuft sehr ruhig unter schwacher Selbsterwärmung, und das Gemisch muß zu ihrer Vervollständigung $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt werden. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure und Abdestillieren des Äthers erhält man das Carbinol als dickes, gelbes Öl, welches nach mehrwöchentlichem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese wird auf Ton getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so kleine, farblose Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich sind und bei 50—51° schmelzen.

0.1832 g Sbst.: 0.5698 g CO_2 , 0.1399 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 85.00, H 8.33.

Gef. » 84.82, » 8.54.



Zur Darstellung des Chlorids kann man sich des öligen Carbinols, so wie es nach dem Abdestillieren des Äthers erhalten wird, bedienen. Die Reaktion gelingt nach beiden folgenden Methoden:

a) Das Carbinol wird in der dreifachen Menge Äther gelöst, mit dem 10-fachen Volumen rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1.19) gut durchgeschüttelt und die trübe Flüssigkeit in eine große Schale gegossen. Nach kurzer Zeit erscheinen an der Oberfläche der Lösung ölige Tropfen, die allmählich krystallinisch erstarren, so daß nach 24-stündigem Stehen die ganze Oberfläche mit einer krystallinischen Kruste des Chlorids bedeckt erscheint. Das Produkt wird abfiltriert und auf Ton getrocknet.

b) Das Carbinol wird in der dreifachen Menge Äther gelöst und unter Eiskühlung trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einge-

leitet. Man läßt 2—3 Stunden in Eis stehen und verdunstet den Äther. Das Chlorid wird dabei als dickes, braunes Öl erhalten, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Durch Umkrystallisieren des Chlorids aus wenig Ligroin erhält man es in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 61—62°. Ausbeute 40 g aus 37 g Benzylaceton. Gegen kaltes Wasser und kalten Alkohol ist das Chlorid sehr beständig.

0.2015 g Sbst.: 0.1136 g AgCl.

$C_{17}H_{19}Cl$. Ber. Cl 13.73. Gef. Cl 13.94.

1.4-Diphenyl-2-methyl-buten-(1),
 $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(CH_3)C:CH \cdot C_6H_5$.

Das Chlorid wird mit der vierfachen Gewichtsmenge Pyridin 12 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Pyridin-chlorhydrat aus. Man verdünnt stark mit Wasser, säuert mit Salzsäure an und äthert mehrmals aus; die ätherischen Auszüge werden mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Gesamtmenge des Produkts geht konstant bei 205—206° (unter 40 mm Druck) als farbloses Öl über, das Brom momentan addiert und sodaalkalische Permanganatlösung in der Kälte reduziert.

0.1658 g Sbst. 0.5601 g CO_2 , 0.1228 g H_2O .

$C_{17}H_{18}$. Ber. C 91.89, H 8.12.

Gef. » 92.13, » 8.29.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs, die in der früher beschriebenen Weise ausgeführt wurde (s. I. Mitteilung), ergab als Spaltungsprodukte Benzaldehyd und Benzylaceton, die durch Wasserdampfdestillation getrennt wurden.

Der Benzaldehyd wurde als Phenylhydrazon, das Benzylaceton als Semicarbazon identifiziert.

[*o*-Methoxy-phenäthyl]-dibenzyl-carbinol,
 $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C \cdot OH$.

Man läßt zu einer ätherischen Lösung von Benzylmagnesiumchlorid (aus 9.6 g Mg. und 51 g Benzylchlorid) 40 g *o*-Methoxyhydrozimsäure-äthylester, verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther, langsam zufließen. Unter energischer Reaktion scheidet sich die Magnesiumverbindung als graue Masse aus. Nach zweistündigem Kochen wird mit Eis und Salzsäure zersetzt und das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise isoliert. Man gewinnt das Carbinol als gelbes

Öl, das nach mehrstündigem Stehen erstarrt. Man krystallisiert aus Ligroin um und erhält so farblose Nadeln, die bei 72—73° schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Ausbeute 45 g.

0.1389 g Sbst.: 0.4248 g CO₂, 0.0906 g H₂O.

C₂₄H₂₆O₂. Ber. C 83.23, H 7.51.

Gef. » 83.41, » 7.30.

[*o*-Methoxy-phenäthyl]-dibenzyl-carbinolchlorid,
 (CH₃O.C₆H₄.CH₂.CH₂)(C₆H₅.CH₂)₂C.Cl.

Man leitet in eine ätherische Lösung des Carbinols unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein und läßt einige Stunden in Eis stehen. Der Äther wird nun bei Zimmertemperatur in einem Vakuumexsiccator über Natronkalk verdunstet und der Rückstand längere Zeit im Vakuum stehen gelassen. Man erhält so das Chlorid als farbloses, trocknes Krystallpulver, das aus Ligroin gut umkrystallisiert werden kann. Farblose, kleine Nadeln vom Schmp. 90—91°. In feuchtem Zustand ist das Chlorid hygroskopisch und verschmiert leicht, während es in trockenem Zustande vollständig luftbeständig ist.

0.2541 g Sbst.: 0.0989 g AgCl.

C₂₄H₂₅OCl. Ber. Cl 9.73. Gef. Cl 9.62.

1-[*o*-Methoxy-phenäthyl]-1-benzyl-2-phenyl-äthylen,
 (CH₃O.C₆H₄.CH₂.CH₂)(C₆H₅.CH₂)C:CH.C₆H₅.

Das Chlorid wird mit der 5-fachen Menge Pyridin am Rückflußkühler gekocht. Die Chlorwasserstoffabspaltung erfolgt ziemlich langsam, und das Erhitzen muß längere Zeit fortgesetzt werden (für 35 g Chlorid 18 Stunden). Das Reaktionsgemisch wurde dann in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 19 mm Druck geht alles konstant bei 266—267° über. Das dickflüssige Destillat erstarrt nach einigen Tagen zu einer farblosen Krystallmasse, die bei 56—57° schmilzt. Umkrystallisieren ändert den Schmelzpunkt nicht. Durch langsame Krystallisation aus Methylalkohol erhält man schöne prismatische Krystalle. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0.1841 g Sbst.: 0.5940 g CO₂, 0.1234 g H₂O.

C₂₄H₂₄O. Ber. C 87.81, H 7.32.

Gef. » 88.00, » 7.50.

Die Oxydation des ungesättigten Phenoläthers mit Ozon gab als Spaltungsprodukt Benzaldehyd, der durch sein Phenylhydrazon identifiziert wurde. Das zweite Spaltungsprodukt, nämlich das Keton

$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ haben wir bis jetzt wegen Materialmangel noch nicht in reinem Zustande isolieren können, was uns übrigens auch ziemlich überflüssig erschien, da die Bildung von Benzaldehyd für die Konstitution der Substanz beweisend ist.

Genf, 2. Juni 1912.

243. Otto Fischer und Walter Boesler: Über Harmalin-Abkömmlinge.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 13. Juni 1912.)

Bei Fortsetzung der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über die Harmala-Alkaloide¹⁾ wurden noch eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die wir hiermit mitteilen wollen. Insbesondere wurde die interessante Tatsache gefunden, daß Harmalin im Gegensatz zu Harmin sich mit Diazoniumsalzen zu mehr oder weniger roten Farbstoffen kuppeln läßt, die zwar im allgemeinen nicht sehr beständig sind, aber immerhin für das Harmalin ein neues charakteristisches Merkmal bilden. Schließt sich doch nach diesem Befund das Harmalin an die vielen heterocyclischen Verbindungen, wie die Pyrrole²⁾, Pyrazole, Benzimidazole usw. an, die ebenfalls mit Diazoniumsalzen zu Farbstoffen gekuppelt werden können. Dabei stellte sich heraus, daß das Harmalin besonders leicht Disazofarbstoffe liefert, wie dies auch bei Pyrrolen der Fall ist. Diese Harmalin-Farbstoffe sind nicht sehr beständig, auch wenig lichtecht und besitzen basische Eigenschaften. Ihre Färbungen auf Seide und Wolle sind gelbrot bis dunkelrot, aber wenig seifenecht.

Beim Harmin, sowie auch beim Apoharmin und der Harminsäure wurde ein ähnlicher Vorgang nicht beobachtet, so daß man also schließen muß, daß die zwei Wasserstoffe, die Harmalin mehr enthält als Harmin, das Molekül befähigen, mit Diazoniumsalzen zu reagieren.

Experimentelles: Azofarbstoffe des Harmalins. Harmalin-dis-azo-*p*-toluol. Zu 1 g in verdünnter Essigsäure gelöstem Harmalin setzte man unter Kühlung die aus 1 g *p*-Toluidin auf üblichem Wege hergestellte Diazoniumchlorid-Lösung. Die Flüssigkeit blieb dabei hellgelb und unverändert. Nun fügte man unter Rühren tropfenweise mit Wasser verdünntes Pyridin zu, bis des letzteren Ge-

¹⁾ B. 38, 329 [1905].

²⁾ O. Fischer und E. Hepp, B. 19, 2552 [1886].