

Das Verfahren, dessen Ausführung bei Vorhandensein der nötigen Apparatur wenig Mühe macht, ist natürlich auf die Verarbeitung hinreichend flüchtiger Stoffe beschränkt¹⁾.

Seine Hauptvorzüge sind:

1. Vermeidung jeglicher Verluste. Wenige Milligramm Substanz sind quantitativ aus einem Gefäß in ein beliebiges andres zu bringen. In den Rohrleitungen, die ja Zimmertemperatur haben und die wärmsten Teile des Apparates sind, bleibt nichts zurück. Nicht einheitliche Destillate können später weiter verarbeitet werden.

2. Vollständiger Ausschluß von Luft und höheren Temperaturen. Auch sehr zersetzliche Stoffe lassen sich so behandeln. Bei luftempfindlichen füllt man die Apparatur vor dem Öffnen mit Kohlendioxyd, Wasserstoff oder dergleichen.

3. Die leichte Möglichkeit, die Einheitlichkeit der Fraktionen durch Tensionsmessungen zu prüfen.

4. Ein erfolgreiches, verhältnismäßig große Ausbeuten an reinem Material lieferndes Fraktionieren. Die ruhige, ohne Blasenwerfen stattfindende Verdampfung im Hochvakuum gestattet eine überraschend wirksame Trennung auch solcher Gemische, die sich durch gewöhnliches fraktioniertes Destillieren nur unvollkommen zerlegen lassen. Die Langsamkeit der Destillation, die großen Volumina der Dämpfe wirken offenbar vorteilhaft. In vielen Fällen begünstigt auch die bei sehr vermindertem Drucke eintretende Verschiebung der Siedepunkte die Trennung verschiedener Stoffe.

24. Heinrich von Krannichfeldt: Notiz über die Acetosalicylsäure.

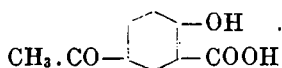
(Eingegangen am 27. Dezember 1913.)

Bialobrzkeski und Nencki²⁾ haben im Jahre 1897 die im Gegensatz zur Salicylsäure sehr schwach antiseptisch wirkende Acetosalicylsäure dargestellt und beschrieben. Sie ermittelten jedoch ihre Konstitution nicht, sondern erwähnten nur, daß der Acetylrest aller Wahrscheinlichkeit nach in *para*-Stellung zum Hydroxyl eintritt. Sowohl die Oxydation mit Kaliumpermanganat oder mit verdünnter Salpetersäure, als auch die Kalischmelze gaben keinen Aufschluß über die Struktur.

¹⁾ Im allgemeinen dürfteu sich Substanzen dafür eignen, deren Siedepunkt bei 760 mm 200° nicht übersteigt.

²⁾ B. 30, 1776 [1897].

Beim Umkrystallisieren der rohen Säure aus Wasser bemerkte ich den charakteristischen Geruch des *o*-Oxy-acetophenons und vermutete daher, daß der Eintritt der Acetylgruppe in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl erfolgt sei. Die Destillation der Säure mit Kalk zeigte jedoch, daß das Acetylchlorid in *para*-Stellung zum Hydroxyl ein- greift und daß infolgedessen der Aceto-salicylsäure von Bialobrzeski und Nencki in der Tat folgende Struktur zukommt:



Zur Aufklärung der Konstitution wurde 1 Gewichtsteil Aceto-salicylsäure¹⁾ mit 2 Gewichtsteilen gebranntem Kalk im Mörser innig verrieben und das Gemenge aus einer kleinen Retorte destilliert. Das braune, ölige Destillat wurde der Wasserdampf-Destillation unterworfen.

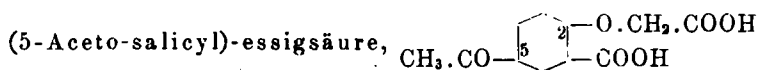
Der Destillationsrückstand lieferte beim Ausäthern und Umkrystallisieren des ätherischen Rückstandes aus Benzol weiße Krystalle vom Schmp. 108—109°, die durch den Mischschmelzpunkt (108°) als *p*-Oxy-acetophenon indentifiziert wurden.

Aus dem Dampfdestillat erhielt ich durch Extrahieren mit Äther ein gelbes Öl vom Sdp. 180—183°, das alle Eigenschaften des Phenols zeigte. Es wurde nachgewiesen in Form des Tribromids (Mischschmelzpunkt mit Tribromphenol 91°).

Es findet also partiell Abspaltung der Acetylgruppe statt.

Ich unterwarf auch das *p*-Oxy-acetophenon selbst der Destillation mit Kalk und erhielt dabei Phenol in einer Ausbeute von ca. 15% der Theorie. Die Abspaltung des Acetylrestes aus dem Kern durch trockne Destillation mit Kalk soll an weiteren Ketonen geprüft werden. Wechsler²⁾ gibt nämlich an, daß z. B. Resacetophenon durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck nur in geringer Menge gespalten wird.

Auf Grund der Entstehung von *p*-Oxy-acetophenon kommt der Aceto-salicylsäure die oben angeführte Konstitutionsformel zu.



Erhitzt man Aceto-salicylsäure nach der Methode von Richard Meyer³⁾ mit den berechneten Mengen Monochlor-essigsäure und Ätznatron, so bildet sich, wie mehrere Versuche zeigten, keine Aceto-salicyl-essigsäure. Ersetzt man hingegen das Ätznatron durch Ätzkali, so entsteht diese Säure, in allerdings schlechter Ausbeute.

¹⁾ l. c.

²⁾ M. 13, 242 [1894].

³⁾ B. 46, 3866 [1913].

1.85 g Aceto-salicylsäure (1 Mol.) werden mit 1.70 g Ätzkali (3 Mol.), in möglichst wenig Wasser gelöst, und 1.94 g Monochlor-essigsäure (2 Mol.) ca. 5 Stunden auf dem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser versetzt man die Lösung mit Salzsäure und extrahiert den getrockneten Niederschlag mit siedendem Chloroform; beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt die 5-Aceto-salicyl-essigsäure als gelbe Masse zurück.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in Form von gelben Schuppen, die den Schmp. 179° zeigen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung geben; Spuren von beigefärbter Aceto-salicylsäure erzeugen Violettfärbung.

0.1282 g Sbst.: 0.2610 g CO₂, 0.0496 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₆. Ber. C 55.46, H 4.20.

Gef. » 55.52, » 4.30.

Aceto-salicylsäure-äthylester. Aus Aceto salicylsäure mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure. Weiße Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 70–71° schmelzen.

0.1830 g Sbst.: 0.4254 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63.46, H 5.77.

Gef. » 63.40, » 5.68.

Methyläther, C₆H₃(CO·CH₃)²(OCH₃)²·COOH.

25 g Aceto-salicylsäure (1 Mol.) werden in 130 g 10-prozentiger wäßriger Natronlauge (2½ Mol.) aufgelöst und mit 52.5 g Dimethylsulfat (3 Mol.) versetzt; die Methylierung wird mit denselben Mengen Ätznatron und Dimethylsulfat wiederholt. Man schüttelt etwa 20 Minuten, erhitzt dann eine halbe Stunde unter Rückflußkühlung zum Sieden und fügt 7 g festes Ätznatron zu, um durch kurzes Kochen den gleichzeitig entstandenen Methyl-ester zu verseifen. Zur Trennung von unangegriffenem Ausgangsmaterial erhitzt man das alkalische Gemisch ca. 1 Stunde mit Kalkmilch zum Sieden. Das basische Calciumsalz der Aceto-salicylsäure fällt aus und wird abfiltriert. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und extrahiert es mit Äther. Der ätherische Rückstand liefert beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 152°. Die methylierte Säure gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

0.1729 g Sbst.: 0.3904 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.86, H 5.15.

Gef. » 61.58, » 4.85.

Methyl-aceto-salicylsäure-äthylester,

C₈H₉(CO·CH₃)²(OCH₃)²·COOC₂H₅.

Durch Erhitzen von 5-Aceto-salicylsäure-methyläther, absolutem Alkohol und Schwefelsäure auf 135°. Der in üblicher Weise isolierte Ester bildet ein Öl, das bei längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure zu bräunlichen

Krystallen erstarrt. Aus Alkohol hellgelbe, prismatische Nadelchen vom Schmp. 41—42°.

0.1915 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.1120 g H₂O.
 C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.86, H 6.31.
 Gef. » 64.66, » 6.50.

Methyl-aceto-salicylsäure-methylester,
 C₆H₃(CO.CH₃)².(OCH₃)².COOCH₃.

2 g fein pulverisierter, trockener Methyläther werden mit frisch dargestellter, konzentrierter ätherischer Diazomethan-Lösung¹⁾ (aus 7 ccm Nitroso-methyl-urethan und 50 ccm Äther) übergossen. Man läßt den Äther verdunsten und löst aus dem Rückstand die nicht esterifizierte Säure in der Kälte mit Sodalösung heraus. Aus Wasser krystallisiert der Methylester in feinen, weißen Nadelchen, die bei 96° schmelzen. Ausbeute über 80% der Theorie.

0.1497 g Sbst.: 0.3471 g CO₂, 0.0765 g H₂O.
 C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63.46, H 5.77.
 Gef. » 63.24, » 5.68.

Hrn. Prof. Dr. J. Tambor danke ich bestens für seine gütigen Ratschläge bei diesen Untersuchungen.

Bern. Chemisches Institut der Universität.

25. Bror Holmberg: Über Propio-rhodanine.

(Eingegangen am 29. Dezember 1913.)

Beim Erhitzen von β -Jod-propionsäure mit Xanthogen-amiden und mit Thiobarnstoffen entstehen Carbamin- und Imido-carbamin- β -thio-milchsäuren²⁾, welche dann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ringförmige Anhydride, nämlich den Senfölessigsäuren und den Iso-thio-hydantoinen analoge Penthiazol-Derivate, übergehen. Auch das sauerstofffreie μ -Mercapto-penthiazolin³⁾ und viele andre verwandte Substanzen sind schon seit langem bekannt, aber ein Ringhomologes des alten Rhodanins⁴⁾, kurz ein Propio-rhodanin, ist noch nicht dargestellt worden. Da die Rhodanine mehrere interes-

¹⁾ v. Pechmann, B. 28, 856 [1895].

²⁾ N. A. Langlet, B. 24, 3848 [1891] und Dissertation, Uppsala 1896.
 — R. Andreasch, M. 6, 389 [1886].

³⁾ S. Gabriel und W. E. Lauer, B. 23, 91 [1890].

⁴⁾ Rhodaninsäure von Nencki.