

blutroter Farbe löslich ist. Von Natronlauge wird die Substanz nicht aufgenommen, woraus hervorgeht, daß die Carboxylgruppen bei der Oxydation verschwunden sind. Die Analyse bestätigt dies; jedoch haben wir die Reinigung der Substanz wegen Materialmangels noch nicht soweit treiben können, daß die Analyse ein völlig befriedigendes Resultat ergeben hätte.

0.1646 g Sbst.: 0.4081 g CO₂, 0.0960 g H₂O — 0.1285 g Sbst.: 12.2 ccm N (10°, 708 mm). — 0.1758 g Sbst.: 0.1077 g Ag Cl.

C₁₃H₁₅N₂Cl. Ber. C 66.52, H 6.39, N 11.98, Cl 15.13.

Gef. » 67.62, » 6.52, » 10.67, » 15.07.

Der α,β -Dimethyl-pyrrol- β -carbonsäureester liefert mit Formaldehyd ein ganz ähnliches Kondensationsprodukt wie das vorhin beschriebene. Dieses Kondensationsprodukt, welches bei 224.5° schmilzt, kann durch Ferrichlorid oder alkalisches Ferricyankalium in einen hoch-ziegelroten, in Form verfilzter, feiner Nadeln krystallisierenden Farbstoff vom Schmp. 212° verwandelt werden.

168. R. Stollé: Über Methyl-thionaphthenchinon.

(Eingegangen am 27. März 1914.)

Das vor kurzem beschriebene Verfahren¹⁾ zur Darstellung N-substituierter Isatine — Einwirkung von Oxalylchlorid auf monosubstituierte Aniline — läßt sich entsprechend auch zur Gewinnung von Thionaphthenchinonen verwenden. Zu einer ätherischen Lösung von Thiokresol²⁾ (1 Mol.) wurde eine ätherische Lösung von Oxalylchlorid (1½ Mol.) langsam zugetropft; das noch einige Zeit am Rückflußkühler erwärmte Gemisch wurde eingedunstet und das rückständige, dickflüssige Chlorid, das in der Kältemischung erstarrte, möglichst im luftverdünnten Raum über Kali von überschüssigem Oxalylchlorid befreit.

Erwärmen des Thiokresyl-oxalsäurechlorids in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit Aluminiumchlorid ergab Methyl-thionaphthenchinon:



¹⁾ B. 46, 3916 [1913].

²⁾ Der Badischen Anilin- und Sodafabrik sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung von *p*-Toluolsulfochlorid und Oxalylchlorid bestens gedankt.

Es wurde nach Abgießen des Schwefelkohlenstoffs dem Rückstand durch Behandeln mit wenig Alkohol reichlich Salzsäure und Äther entzogen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung schieden sich bei starkem Einengen rote Blättchen ab, die durch Umkrystallisieren aus Äther leicht analysenrein erhalten wurden. Schmp. 144°.

0.1262 g Sbst.: 0.1637 g BaSO₄.

C₉H₆O₂S. Ber. S 18.00. Gef. S 17.82.

Ziemlich löslich in Äther und kaltem, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Löst sich in Natronlauge und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt. Wurde kein Überschuß von Oxalylchlorid bei der Darstellung von Thiokresyl-oxalsäurechlorid angewandt, so entstand leicht der neutrale Thiokresyl-oxalester, der sich dann beim Einengen der ätherischen Lösung abschied. Gelbe, rechteckige Täfelchen aus Alkohol. Schmp. 178°.

Thiokresyl-oxalsäurechlorid liefert, mit der berechneten Menge Wasser zersetzt, eine krystallinische Masse, die aus niedrig siedendem Petroläther in weißen, glänzenden Blättchen oder Nadelchen, die bei 100° unter Zersetzung schmelzen, krystallisiert.

0.1779 g Sbst.: 0.2128 g BaSO₄.

C₉H₆O₂S. Ber. S 16.32. Gef. S 16.43.

Thiokresyl-oxalsäure ist spielend in Äther und Alkohol, schwer, auch in der Hitze, in Petroläther, in Wasser mit saurer Reaktion löslich, wobei bald Spaltung in Thiokresol und Oxalsäure eintritt.

Thiokresyl-oxalsäure-anilid wurde aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Anilin in ätherischer Lösung gewonnen. Das Anilid krystallisiert aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 137°.

0.1379 g Sbst.: 0.1170 g BaSO₄ — 0.2865 g Sbst.: 13.9 ccm N (14°, 742 mm).

C₁₃H₁₃O₂NS. Ber. S 11.83, N 5.17.

Gef. > 11.65, > 5.54.

Nicht in Wasser, wenig in Äther und kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich.

Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Phenol in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und längerem Stehen ergab ein bei 56—57° schmelzendes Chlorid, wohl Phenyl-oxalsäurechlorid, aus dem ein bei 136° schmelzendes Anilid gewonnen wurde. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid tritt der Oxalsäure-Rest in den Kern, und es scheint neben dem *o*-Derivat auch das *p*-Derivat zu entstehen.

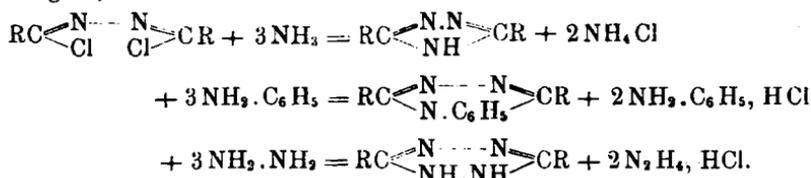
Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. Münzel, danke ich auch an dieser Stelle für seine eifrige und geschickte Hilfe bei dem nicht gerade angenehmen Arbeiten mit Oxalylchlorid.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 26. März 1914.

169. R. Stollé und Fr. Helwerth: Über Umsetzungen des Benzal-benzhydrazidchlorids und des Dibenzhydrazidchlorids.

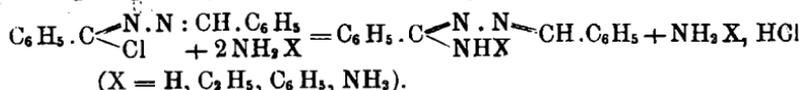
(Eingegangen am 27. März 1914.)

Dibenzhydrazidchlorid liefert bei der Umsetzung mit Basen, allerdings bei erhöhter Temperatur, ausschließlich ringförmige Verbindungen¹⁾:

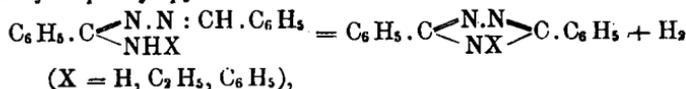


Pinner²⁾ hebt ausdrücklich hervor, daß alle Hydrazidine $\text{RC} \begin{array}{c} \text{N} \cdots \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array} \text{CR}$ sehr leicht beim Erhitzen für sich und durch Säuren unter Ammoniak-Abspaltung in die entsprechenden Triazole übergehen. Da Ammoniak in alkoholischer Lösung auf Dibenzhydrazidchlorid weder in der Kälte noch bei Siedehitze einwirkt, die Temperatur daher auf 180° (Bombenrohr) gesteigert wurde, war die Bildung von Dibenznylhydrazidin kaum zu erwarten.

Benzal-benzhydrazidchlorid³⁾ setzt sich schon bei niedriger Temperatur mit Basen um; allerdings tritt auch hier die Neigung zur Bildung ringförmiger Verbindungen zutage:



Neben Benzal-benzhydrazidin, Benzal-benznylhydrazon-äthylamid und Benzal-benznylhydrazonanilid wurden, besonders bei erhöhter Temperatur, Diphenyl-pyrrodiazol, N-Äthyl-diphenyl-pyrrodiazol und N-Phenyl-diphenyl-pyrrodiazol erhalten:



¹⁾ J. pr. [2] 73, 277, 288 [1906]; 74, 1, 13 [1906].

²⁾ A. 297, 255 [1897]. ³⁾ J. pr. [2] 85, 386 [1912].