

schillernden Krystallfittern ausgefällt ist. Diese werden auf trockner Nutsche abgesaugt und mit absolutem Äther gut ausgewaschen.

Gleich hierauf übergießt man die trockenen Krystalle mit 50 ccm 96-prozentigem Alkohol und fügt unter Reiben mit einem Pistill soviel einer 5-prozentigen alkoholischen Dimethylamin-Lösung hinzu, bis die Farbe rein blau geworden ist. Nach 10 Minuten wird die blaue Lösung filtriert und zu dem Filtrat viel absoluter Äther zugesetzt. Dabei fällt das Bromid des Selen-methylenblaus, vermengt mit anderen Salzen, wohl vor allem mit Dimethylammoniumbromid, aus. Man saugt trocken ab, wäscht den Niederschlag mit Äther gut aus und krystallisiert ihn dann aus wenig kochendem Wasser um. Beim Erkalten krystallisiert dann das Selen-methylenblaubromid in prachtvollen, grün metallisch schimmernden Nadeln aus. Sie werden abgenußt, mit Wasser nachgewaschen, und aus bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Daraus erhält man den Farbstoff quantitativ in schönen, filzigen Nadeln. Sie zeigen die früher erwähnten Eigenschaften. Die Lösungsfarbe in Wasser ist fast dieselbe wie beim Methylenblau.

0.1240 g Sbst. (bei 115° getrocknet): 0.2130 g CO<sub>2</sub>, 0.0540 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1455 g Sbst.: 5.2 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Säure (nach Kjeldahl). — 0.1300 g Sbst.:  
0.0256 g Se.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>BrSe. Ber. C 46.67, H 4.40, N 10.21, Se 19.25.  
Gef. » 46.84, » 4.84, » 10.01, » 19.69.

### 19. Sven Bodforss: Über die Kondensation von Aldehyden mit $\omega$ -Brom-acetophenon und über einige dabei erhaltenen Produkte.

(Eingegangen am 30. Oktober 1917.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich einige Resultate einer Untersuchung über eine von Widman entdeckte Reaktion sowie über die Reaktionsverhältnisse eines dabei erhaltenen Produktes, des Benzoyl-*[m*-nitro-phenyl]-oxidoäthans, berichtet.

Die Untersuchung ist jetzt fortgesetzt worden.

Wird eine Alkohollösung von  $\omega$ -Brom-acetophenon mit Natriumalkoholat versetzt, so entstehen, wie zuerst Fritz<sup>2)</sup> beobachtete, zwei isomere Körper, die sogenannten »Brom-diphenacyl«, die nach einer Untersuchung von Widman<sup>3)</sup> als *cis*- und *trans*-2-Brom-3.4-oxido-3.5-tetrahydro-furane charakterisiert worden sind.

<sup>1)</sup> B. 49, 2795 [1916].    <sup>2)</sup> B. 28, 3028 [1895].    <sup>3)</sup> A. 400, 86 [1913].

Die Möglichkeit, eine Kondensation des Halogenketons mit einem gleichzeitig anwesenden Aldehyd (oder Carbonylverbindung überhaupt) zu erzielen, ist in erster Linie die, daß diese Kondensationsreaktion mit einer Geschwindigkeit verläuft, die größer oder wenigstens von derselben Größenordnung ist wie die Geschwindigkeit für die Bildung der »Brom-diphenacyl«.

Es ist schon lange bekannt, daß *o*-Oxy-aldehyde sich mit  $\omega$ -Halogenketonen kondensieren.

So erhielt Rap<sup>1)</sup> aus Salicylaldehyd und Brom-acetophenon Benzoyl-cumaron.

Da außerdem bekannt ist, daß Phenole unter ähnlichen Bedingungen reagieren und Phenoläther von Oxy-acetophenon geben, ist die Verbindungsklasse, die von den Oxy-aldehyden vertreten wird, von dieser Glycid-Kondensation, praktisch genommen, ausgeschlossen.

Folgende Aldehyde verhalten sich bei der Glycid-Kondensation:

Positiv:	Negativ:
Benzaldehyd	Acetaldehyd
<i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	Isobutyraldehyd
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Önanthol
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Citral
<i>p</i> -Chlor-benzaldehyd	Anisaldehyd
Brom-anisaldehyd	Piperonal
Nitro-anisaldehyd	Zimtaldehyd
Brom-piperonal	<i>p</i> -Toluylaldehyd.
<i>m</i> -Nitro-zimtaldehyd	
Cuminol	
Terephthalaldehyd.	

Negatives Resultat bedeutet, daß keinerlei Oxidverbindung als Kondensationsprodukt bei der Reaktion beobachtet und als einziges faßbares Produkt nur »Brom-diphenacyl« erhalten worden ist. — Bei Selbstkondensation des  $\omega$ -Brom-acetophenons wird  $\frac{1}{2}$  Mol. Natriumäthylat verbraucht, während die Aldehydreaktion 1 Mol. erfordert. Die bei der Reaktion verbrauchte Äthylatmenge zeigt also (in den meisten Fällen), ob die Reaktion nach der einen oder andern Richtung gegangen ist.

Die Tabelle bestätigt meine Regel, daß die Gegenwart von negativen Radikalen (Halogen- und Nitrogruppen) die Neigung des Carbonyl-Sauerstoffs, an der Glycid-Kondensation teilzunehmen, vermehrt, während positive Radikale ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{.O-}$ ) in entgegengesetzter Richtung wirken.

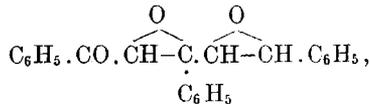
<sup>1)</sup> G. 25, II, 285 [1895].

Obgleich Chlor- und Brom-acetophenon mit Alkali mit der größten Leichtigkeit »Chlor-« und »Brom-diphenacyle« geben, zeigt Chloracetyl-anisol,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , unter denselben Bedingungen eine erstaunliche Beständigkeit. Erst nach längerer Zeit wird es durch Überschuß von Alkali angegriffen, wobei doch nur unkrystallisierbare Produkte entstehen.

Dank diesem Fehlen einer konkurrierenden Reaktion können mit Chloracetyl-anisol Reaktionen durchgeführt werden, die mit Brom-acetophenon ausbleiben, z. B. die Kondensation mit Anisaldehyd. Der hindernde Einfluß, den die Methoxylgruppe in dem Anisaldehyd ausübt, gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Reaktion sehr langsam verläuft.

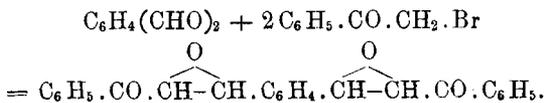
Wie schon in der vorigen Mitteilung gezeigt wurde, können diese Ketoxidverbindungen mit noch 1 Mol. Halogenketon unter Entstehen von Dioxidverbindungen kondensiert werden. Auch diese zweite Reaktion verläuft viel besser bei Gegenwart negativer Radikale.

Um das unsubstituierte Diglycid,



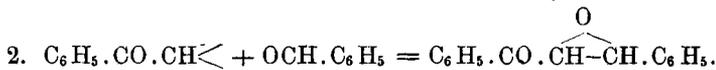
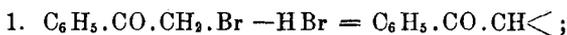
darzustellen, ist die Methode dahin geändert worden, daß zu einer mit Natriumäthylat versetzten Alkohollösung von Benzoyl-phenyl-oxidoäthan tropfenweise eine Lösung von  $\omega$ -Brom-acetophenon hinzugefügt wird. Dadurch wird die Konzentration des Glycids im Vergleich mit der des Brom-acetophenons immer groß, wodurch die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens dieser beiden Molekülgattungen größer wird als für einen Zusammenstoß zweier Moleküle Brom-acetophenon. Da indessen die Glycidlösung von dem Äthylat zersetzt werden kann, muß ihre Konzentration auf ein Minimum beschränkt werden. Zu diesem Zweck setzt man dem Glycid wechselweise Äthylat- und Brom-acetophenon-Lösung in kleinen Portionen zu.

Zu einem andern Typus von Dioxidverbindungen kann man durch Kondensation von einem Dialdehyd mit einem Halogenketon gelangen. Diese Reaktion ist in einem Falle untersucht worden: Kondensation von Terephthalaldehyd mit 2 Mol.  $\omega$ -Brom-acetophenon:

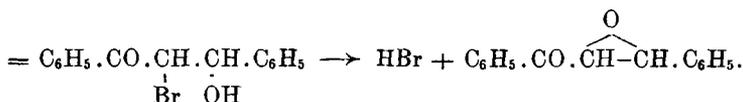
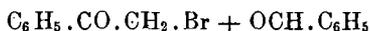


Der Reaktionsmechanismus. Für die Reaktion zwischen dem Aldehyd und dem Halogenketon können zwei Hypothesen in Betracht kommen:

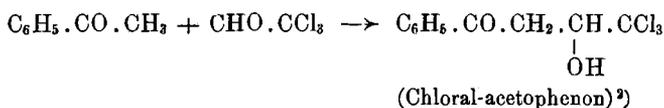
A. Es bildet sich unter Bromwasserstoff-Abspaltung »Benzoylmethylen«<sup>1)</sup>, das sich im statu nascendi mit dem Aldehyd kondensiert:



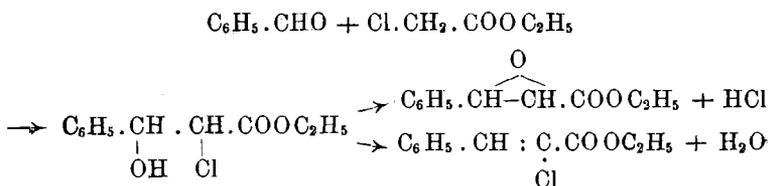
B. Es entsteht zuerst ein Halohydrin, das durch Alkali in gewöhnlicher Weise unter Glycidbildung Halogenwasserstoff abspaltet:



Der Verlauf ist laut dieser Formulierung analog der Kondensation von Acetophenon mit Aldehyden, wobei in einigen Fällen Ketonalkohole isoliert worden sind:



In ähnlicher Weise sucht Erlenmeyer<sup>3)</sup> die Entstehung von Phenyl-glycidsäureester aus Chlor-essigester und Benzaldehyd zu erklären. Diese letztere Hypothese scheint mir viel wahrscheinlicher als die erste. So hat Claisen<sup>4)</sup> beobachtet, daß bei der Erlenmeyerschen Reaktion neben Glycidsäureester auch  $\alpha$ -Chlor-zimtsäureester entsteht, dessen Bildung hierdurch leicht erklärt werden kann:



#### Versuchs-Teil.

##### Benzoyl-[*o*-nitro-phenyl]-oxidoäthan.

Eine Alkohollösung von 3.7 g *o*-Nitro-benzaldehyd und 5.0 g  $\omega$ -Brom-acetophenon (berechnete Mengen) wurde tropfenweise mit einer aus 0.57 g Natrium bereiteten Äthylatlösung versetzt. Nachdem

<sup>1)</sup> Über Versuche, freie Methylenradikale zu isolieren, vergl. Staudinger, Kupfer, B. 44, 2194 [1911].

<sup>2)</sup> Koenigs, B. 25, 797 [1892].

<sup>3)</sup> A. 271, 161 [1892].

<sup>4)</sup> B. 38 [1905].

alles eingetragen war, wurde sogleich mit Essigsäure angesäuert, wobei das Reaktionsprodukt nach und nach ausfiel. Ausbeute 5.6 g. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert.

0.1715 g Subst.: 0.4227 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.89, H 4.12.  
Gef. » 67.22, » 4.37.

Diese Verbindung (Modifikation α) schmilzt bei 110° und krystallisiert in rechtwinkligen Prismen.

Versetzt man ihre Alkohollösung mit einigen Tropfen Natriumäthylat, so färbt sie sich fast unmittelbar gelb. Diese Farbe geht langsam in eine rotbraune über. Gleichzeitig fangen dünne Krystallnadeln an, sich auszuscheiden. Wird die Lösung nach einigen Stunden mit Eisessig angesäuert, so entfärbt sie sich fast vollständig. Die Krystalle, die auch in siedendem Alkohol schwer löslich, in Essigester leicht löslich sind, schmelzen nach Umkrystallisation bei 175° (Modifikation β).

0.1563 g Subst.: 0.3837 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O. — 4.375 mg Subst. (nach Pregl): 10.70 mg CO<sub>2</sub>, 1.61 mg H<sub>2</sub>O. — 4.895 mg Subst. (nach Pregl): 0.240 ccm N (17°, 750 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.21.  
Gef. » 66.95, 66.70, » 4.47, 4.12, » 5.69.

#### Benzoyl-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-oxidoäthan.

Wird durch Kondensation aus molekularen Mengen Brom-anisaldehyd<sup>1)</sup> und ω-Brom-acetophenon dargestellt. Trotz wiederholter Umkrystallisierungen aus Alkohol kann die Verbindung nicht ganz rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt ist die ganze Zeit konstant bei 158°. Bei einem Versuch, die Substanz aus Eisessig zu krystallisieren, wurde sie in eine Schmiere verwandelt.

0.1992 g Subst.: 0.4289 g CO<sub>2</sub>, 0.0729 g H<sub>2</sub>O, 0.0442 g Br. — 4.276 g Subst. (nach Pregl): 9.19 mg CO<sub>2</sub>, 1.46 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 57.66, H 3.93, Br 24.00.  
Gef. » 58.72, 58.62, » 4.09, 3.82, » 22.19.

Die Verbindung, die in Alkohol schwer löslich ist, krystallisiert daraus in zentimeterlangen Nadeln.

#### Benzoyl-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-oxidoäthan.

Die Verbindung wird durch Kondensation von 5 g ω-Brom-acetophenon und 4.5 g Nitro-anisaldehyd<sup>2)</sup> mit Äthylat aus 0.57 g Natrium

<sup>1)</sup> Cahours, A. 56, 308 [1845]. — Die von Walter und Werzlich (J. pr. [2] 61, 198 [1900]), gemachte Angabe über die Löslichkeit des Brom-anisaldehyds in Natronlauge ist auf einen Irrtum zurückzuführen. Die Verbindung ist darin wie in Wasser ganz unlöslich.

<sup>2)</sup> Einhorn, Grabfield, A. 243, 370 [1888]; Wörner, B. 29, 157 [1896].

in einer mit 10 % Aceton (um die Löslichkeit des Aldehyds zu vergrößern) versetzten Alkohollösung dargestellt. Das Produkt, das in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist, wird aus siedendem Essigäther umkrystallisiert. Es fällt in kurzen, weißen Prismen aus, die bei 172—173° schmelzen. Ausbeute an analysenreinem Produkt 3.7 g.

0.1607 g Sbst.: 0.3795 g CO<sub>2</sub>, 0.0667 g H<sub>2</sub>O. — 0.2539 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 754 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 64.19, H 4.38, N 4.68.

Gef. » 64.40, » 4.64, » 4.71.

Benzoyl-[*?*-brom-3.4-methylenedioxy-phenyl]-oxidoäthan.

Berechnete Mengen Brom-piperonal<sup>1)</sup> und Brom-acetophenon werden in Alkohollösung kondensiert. Die Lösung wird mit Essigsäure versetzt und mit Wasser verdünnt. Es fällt ein Öl aus, das nach einiger Zeit krystallisiert. Das Produkt wird aus Alkohol bis zum konstanten Schmp. 98—98.5° umkrystallisiert. Die Verbindung bildet weiße, zugespitzte, in organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Nadeln.

0.1876 g Sbst.: 0.3802 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O, 0.0432 g Br.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 55.33, H 3.20, Br 23.03.

Gef. » 55.27, » 3.48, » 23.03.

Benzoyl-[*m*-nitro-cinnameryl]-oxidoäthan.

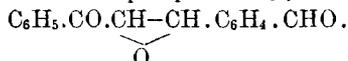
Äquivalente Mengen *m*-Nitro-benzaldehyd und  $\omega$ -Brom-acetophenon werden in Alkohollösung kondensiert. Das Reaktionsprodukt krystallisiert langsam aus. Es wird durch Umlösung aus Alkohol gereinigt. Die Verbindung fällt in Gestalt kleiner, gelber, undeutlich ausgebildeter Krystalle aus, die bei 115—116° schmelzen.

0.1757 g Sbst.: 0.4446 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O. — 6.029 mg Sbst. (nach Pregl): 0.252 ccm N (18°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 69.13, H 4.44, N 4.75.

Gef. » 69.01, » 4.55, » 4.84.

3-Phenyl-1.2-oxido-propanon-(3)-benzaldehyd-(4'),



4 g Terephthalaldehyd und 6 g  $\omega$ -Brom-acetophenon (1 Mol. von jedem) werden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit Alkoholat aus 0.77 g Natrium kondensiert. Gegen Ende des Zusatzes entsteht all-

<sup>1)</sup> Ölker, B. 24, 2593 [1891].



5 g Brom-acetophenon und 4.1 g Benzoyl-aceton (1 Mol. von jedem) wurden in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung Alkoholat aus 0.57 g Natrium zugesetzt. Das Reaktionsgemisch war stark alkalisch. Nach zweitägigem Stehen war eine reichliche Menge teils kubischer, teils nadelförmiger Krystalle ausgefallen. Durch vorsichtiges Schlämmen konnten die Krystalle von einander getrennt werden, wonach sie durch wiederholte Krystallisierungen gereinigt wurden.

Acetyl-diphenacyl bildet farblose Kuben, die sich in Alkohol leicht auflösen und bei 88—89° schmelzen.

Ein soeben dargestelltes Präparat wird in Alkohol-Lösung von Eisenchlorid braun gefärbt.

Nach einiger Zeit Aufbewahrung bekommt man keine momentane Enolreaktion mehr, diese tritt aber wieder auf, wenn die mit Eisenchlorid versetzte Lösung einige Stunden aufbewahrt oder einen Augenblick zum Sieden erhitzt wird.

0.1658 g Sbst.: 0.4680 g CO<sub>2</sub>, 0.0874 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.11, H 5.75.

Gef. » 76.99, » 5.90.

Kocht man eine Alkohollösung der Verbindung mit Natriumhydrat, so erhält man beim Abkühlen oder nach Verdünnen mit Wasser eine Substanz mit dem Schmp. 144°, identisch mit der in Nadeln krystallisierenden Verbindung, die bei der Darstellung von Acetyl-diphenacyl erhalten wurde. Sie ist Diphenacyl<sup>1)</sup>.

0.1543 g Sbst.: 0.4552 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.64, H 5.92.

Gef. » 80.45, » 6.10.

### 1.3.5-Triphenyl-2.3.4.5-dioxi-do-pentanon-(1).

Benzaldehyd (15.9 g) und ω-Brom-acetophenon (29.8 g 1 Mol. entsprechend) wurden in Alkohol gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 3.45 g Natrium in 100 ccm Alkohol kondensiert.

Außerdem wurde eine Lösung von 29.8 g Brom-acetophenon in 250 ccm Alkohol (Lösung II) und eine Lösung von 3.45 g Natrium in 100 ccm Alkohol (Lösung III) bereitet.

In der oben erhaltenen Lösung von Benzoyl-phenyl-oxidoäthan wurden nun bei 0° aus Büretten erst 10 ccm Lösung III und danach unter lebhaftem Umschütteln tropfenweise 25 ccm Lösung II zugesetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch gut gekühlt 15—30 Minuten stehen gelassen, wonach wieder 10 ccm III und 25 ccm II zugetropft wurden usw., bis die Vorratslösungen verbraucht waren.

<sup>1)</sup> Claus, B. 20, 1374 [1887].

Während des zweiten Zusatzes begann ein aus weißen Nadelchen bestehender Niederschlag auszufallen, dessen Menge sich nach und nach vermehrte.

Wenn die Reaktion zu Ende geführt war, reagierte die Lösung stark alkalisch. Sie wurde mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert und in Eiswasser über Nacht stehen gelassen.

Die erhaltene Substanz wog nach Abfiltrierung und Trocknen 13.3 g und schmolz bei 149—153°. Sie war von kleinen Mengen »Brom-diphenacyl« verunreinigt. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol ist die Verbindung ganz rein und schmilzt ziemlich scharf bei 156°.

Bei fortgesetztem Umkrystallisieren fängt der Schmelzpunkt wieder an, mehr und mehr unscharf zu werden, was darauf zurückgeführt werden kann, daß dieses Diglycid wie das Nitroderivat sich in eine isomere Modifikation umlagert.

0.1748 g Sbst.: 0.5168 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.68, H 5.30.

Gef. » 80.63, » 5.46.

Die Verbindung ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, aber leicht löslich in Essigäther. Sie krystallisiert in langen, weißen Nadeln.

Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Chlor- und Nitro-diglycide habe ich, wie vorher berichtet, zwei Paar isomere Verbindungen erhalten, die als Butadienderivate aufgefaßt wurden. Molekulargewichtsbestimmungen der beiden Nitro-Isomeren (Siedepunkterhöhungen in Benzol- und Gefrierpunktserniedrigungen in Äthylen-dibromid-Lösung) zeigen indessen ein doppeltes Molekulargewicht an. Die Verbindungen bekommen also die empirischen Formeln C<sub>46</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> und C<sub>46</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu. Sie sind aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Polymerisationsreaktion primär gebildeter Butadiene entstanden. Über die Konstitution kann gegenwärtig wegen Mangel an Material nichts Näheres gesagt werden.

1.3-Diphenyl-5-[*p*-*i*-propyl-phenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1) wurde (loc. cit.) bei Kondensation von Cuminol mit ω-Brom-acetophenon erhalten. Eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigt seine vermutete Natur als Dioxidverbindung.

0.2792 g Sbst. in 16.61 g Benzol gab eine Erniedrigung von 0.226°.

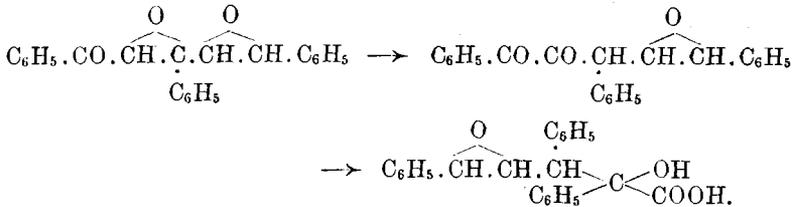
Mol.-Gew. Ber. 384. Gef. 379.

### 2.3.5-Triphenyl-2.4.5-trioxy-pentansäure.

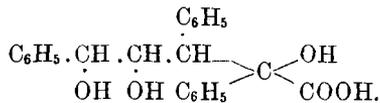
Läßt man Natriumäthylat auf das unsubstituierte Diglycid einwirken, so erhält man eine Säure C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>.

Um die Reaktion zu erklären, muß man annehmen, daß die in dem Diglycide befindliche Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} -$  hier wie bei

den einfachen Ketoxidverbindungen<sup>1)</sup> von Alkali in die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 -$  umgelagert wird, wonach das gebildete  $\alpha$ -Diketone Benzilsäure-Umlagerung erleidet:



Die erhaltene Säure enthält aber noch ein Molekül Wasser, weshalb die Reaktion sichtlich weiter gegangen ist unter Hydratisierung des zweiten Oxidoringes:



Dieser Formel gemäß gibt die Säure ein Triacetyl- und ein Tribenzoylderivat.

5 g Triphenyl-dioxido-pentanone wurden mit 50 ccm Alkohol und 5 g 50-prozentiger Kalilauge gekocht. Die Lösung färbte sich anfangs braunrot, wurde nach und nach heller und nach 5 Minuten weinrot. Sie wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert, wobei eine farblose, opaleszierende Flüssigkeit entstand. Nach dem Filtrieren wurde ein klares Filtrat erhalten, während kleine Mengen einer schmierigen Substanz auf dem Filter blieben. Schwefelsäure gab mit der Lösung einen weißen Niederschlag, der nach Trocknen und Umlösung aus Methylalkohol eine in schönen, weißen Nadelchen krystallisierende, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Substanz lieferte. Die unter Gasentwicklung bei 178—179° schmelzende Verbindung wird in sehr guter Ausbeute erhalten.

3.481 mg Sbst. (nach Pregl): 9.31 mg  $\text{CO}_2$ , 1.92 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_5$ . Ber. C 72.98, H 5.87.  
Gef. » 72.94, » 6.17.

#### Tribenzoylderivat der Triphenyl-trioxy-pentansäure.

Eine Lösung der Säure in Pyridin wurde unter Abkühlung mit einem Überschuß von Benzoylchlorid versetzt. Nach vierstündigem Aufbewahren

<sup>1)</sup> Jörländer, B. 49, 2782 [1916].

wurde die Lösung in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen. Es schied sich ein Öl aus, das mit Alkohol ausgerührt, krystallinisch erstarrte. Ihrer Löslichkeit wegen konnte die Substanz nicht durch bloßes Umkrystallisieren gereinigt werden. Sie wurde dann in Alkohol gelöst und mit 5 Volumen Ligroin versetzt. Es schied sich nach und nach eine geringe Menge Krystalle aus, die bei 150—150.5° schmolzen.

3.634 mg Subst. (nach Pregl): 10.25 mg CO<sub>2</sub>, 1.58 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 76.50, H 4.96.

Gef. » 76.92, » 4.87.

Phenylen-1'.4'-di-[3-phenyl-1.2-oxido-propanon-(3)].

Terephthaldehyd und ω-Brom-acetophenon (2 und 6 g resp.) wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur mit Alkoholat aus 0.69 g Natrium kondensiert. Während des Zusatzes beginnt ein krystallinischer Niederschlag zu entstehen, der nach einigen Stunden abgenutscht wurde. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man die Verbindung als dünne, perlmutterglänzende Schuppen, die bei rascher Erhitzung unter Gelbfärbung bei 220—222° schmelzen.

0.1856 g Subst.: 0.5301 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.81, H 4.90.

Gef. » 77.89, » 5.21.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Essigäther, leicht löslich in Aceton.

In Eisessiglösung wird sie von Jodkalium leicht und glatt reduziert. Man erhält dabei Phenylen-1'.4'-di-[3-phenyl-propenon-(3)], C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, eine Verbindung<sup>1)</sup>, die schon durch Kondensation von Terephthaldehyd mit 2 Molekülen Acetophenon dargestellt worden ist. Bei dieser letzteren Reaktion bilden sich jedoch erhebliche Mengen von Phenyl-propenon-benzaldehyd. Nimmt man aber die Kondensation mit einem Überschuß von 10 % Acetophenon vor, so erhält man die Verbindung in quantitativer Ausbeute.

0.59 g Terephthaldehyd und 1.0 g Acetophenon wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 2 ccm 8-prozentiger Natronlauge versetzt. Binnen wenigen Minuten erstarrte das Gemisch zu einem Brei von Krystallen. Ausbeute 1.2 g.

Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Benzoyl-*m*-nitrophenyl-oxidoäthan.

Wie Pfeiffer<sup>2)</sup> und Kurt H. Meyer<sup>3)</sup> in ausführlichen Untersuchungen gezeigt haben, geben Ketone mit Zinntetrachlorid Addi-

<sup>1)</sup> v. Lendenfeld, M. 27, 969 [1906].

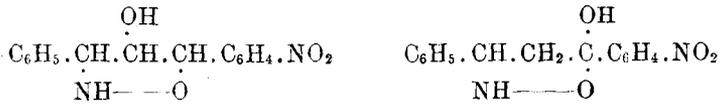
<sup>2)</sup> A. 376, 285 [1910], 383, 92 [1911].

<sup>3)</sup> B. 41, 2575 [1908].

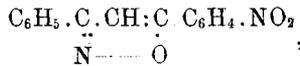


Man erwartet bei dieser Reaktion in erster Linie, daß der Oxidostoff unter Entstehen von Nitro-benzalacetophenon-oxim, welches sich in Nitro-diphenylisoxazolin umwandeln soll, wegreduziert wird.

Dies ist jedenfalls nicht der Fall. Statt dessen muß man annehmen, daß der Wasserstoff sich an die Doppelbindung C:N anlagert, wonach der Oxidoring gesprengt ist unter Ringschließung und Entstehen eines Oxy-tetrahydroisoxazols von den alternativen Konstitutionen:



Wird eine Alkohollösung von dem Glycid mit einem Überschuß von Hydroxylamin-Chlorhydrat gekocht, so erhält man eine geringe Menge eines bei 176—177° schmelzenden Körpers  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , welcher durch seine Entstehungsweise aus Hydroxylamin und *m*-Nitro- $\alpha$ -oxy-benzalacetophenon sich als 3-Phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-isoxazol,



charakterisiert.

Aus der Mutterlauge wird mit Wasser ein zweites Oxim ( $\alpha$ ) gefällt. Es ist in Alkalien löslich; wird aber von Jodkalium und Eisessig nicht reduziert. Vergrößert man die Konzentration des Jodwasserstoffs durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Jodwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so erhält man eine momentane Braunfärbung. Der größte Teil des Oxims entzieht sich der Reduktion, und als Hauptprodukt wird ein Acetylderivat isoliert.

Oxim  $\alpha$  kann aus Oxim  $\beta$  durch Einwirkung von Chlorwasserstoff leicht erhalten werden, weshalb seine Gegenwart in dem Reaktionsprodukt durch Hydroxylamin-Chlorhydrat auf eine Umlagerung von primär gebildetem  $\beta$ -Oxim zurückzuführen ist.

Es ist nicht gelungen, die Oxime durch Wasserabspaltung in das oben erwähnte Isoxazol überzuführen, weshalb es seine Entstehung aus dem Glycid wahrscheinlich der intermediären Bildung von Oxyisoxazolin<sup>1)</sup> verdankt.

Die Oxime sind gegen Natronlauge in der Kälte ziemlich beständig; beim Kochen werden sie unter Abgabe eines benzonitril-ähnlichen Geruches zersetzt.

<sup>1)</sup> Vergl. Widman, B. 49, 2780 [1916].

3-Phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-isoxazol.

I. 5 g Glycid und 4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat wurden 15 Minuten in Alkohollösung gekocht. Es schieden sich während der Nacht einige Dezigramm Krystalle aus, die nach Umlösen aus siedendem Alkohol bei 176—177° schmolzen.

II. Gleiche Gewichtsteile *m*-Nitro- $\alpha$ -oxy-benzalacetophenon und Hydroxylamin-Chlorhydrat wurden mit Alkohol  $\frac{3}{4}$  Stunden gekocht. Die ausgeschiedene Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

Die Verbindung krystallisiert in dünnen, schillernden Tafeln, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind.

0.1776 g Sbst.: 0.4407 g CO<sub>2</sub>, 0.0668 g H<sub>2</sub>O. — 0.1090 g Sbst.: 10.0 ccm N (16°, 746 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.64, H 3.80, N 10.52.

Gef. » 67.67, » 4.21, » 10.64.

Oxim  $\alpha$ .

Die Mutterlauge bei der oben beschriebenen Reaktion I wurde mit Wasser gefällt. Es schied sich ein Öl aus, das mit Alkohol ausgerührt, nach und nach krystallisierte. Nach zwei Umkrystallisationen wurde eine in rechtwinkligen Prismen krystallisierende Substanz mit Schmp. 121.5° erhalten.

0.1539 g Sbst.: 0.3596 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O. — 0.1393 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.36, H 4.26, N 9.86.

Gef. » 63.72, » 4.36, » 9.91.

Acetylderivat von Oxim  $\alpha$ ,

wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Oxim in Pyridinlösung erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht sehr leicht, wenn eine Eisessiglösung mit einigen Tropfen Schwefel- oder Jodwasserstoffsäure gekocht wird. Große, glänzende Krystalschuppen vom Schmp. 132—132.5°.

0.2102 g Sbst.: 15.7 ccm N (17°, 754 mm). — 0.2207 g Sbst.: 16.3 ccm N (17°, 758 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.59. Gef. N 8.72, 8.64.

Oxim  $\beta$ .

5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 10 g Natriumacetat wurden in kochendem Alkohol gelöst und das ausfallende Kochsalz abfiltriert. Diese Lösung von Hydroxylamin-Acetat wurde mit 5 g feingepulvertem Glycid geschüttelt. Sie erstarrte dann zu einem Brei von einer baumwollähnlichen Masse, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Haarfeine Nadelchen, die bei 145° schmelzen.

0.1552 g Sbst.: 0.3620 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O. — 0.1280 g Sbst.: 10.3 ccm N (14°, 763 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.36, H 4.26, N 9.86.  
Gef. » 63.61, » 4.84, » 9.61.

#### Acetylderivat von Oxim β

wird entweder durch Behandlung von dem Oxim in Pyridinlösung mit Acetylchlorid in der Kälte oder durch Kochen des Oxims mit Essigsäure-anhydrid erhalten. Die Verbindung schießt in farblosen, schiefwinkligen Prismen an, die bei 123° schmelzen.

0.1926 g Sbst.: 0.4422 g CO<sub>2</sub>, 0.0807 g H<sub>2</sub>O. — 0.1648g Sbst.: 12.2 ccm N (16°, 755 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.56, H 4.33, N 8.59.  
Gef. » 62.62, » 4.69, » 8.69.

#### Oxim γ.

Wenn man das Oxim β aus Methylalkohol umkrystallisiert, tritt bisweilen eine spontane Umlagerung ein, und man erhält eine in kleinen, glasklaren Kuben krystallisierende Verbindung mit Schmp. 153°. Wird sie in Alkohol aufgelöst, so bildet sich das niedriger schmelzende Oxim zurück.

0.1643 g Sbst.: 13.5 ccm N (15°, 763 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 9.86. Gef. N 9.78.

#### 3-Phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-4- oder -5-oxy-isoxazolidin.

Das β-Oxim wurde in Eisessiglösung einige Minuten mit einem Überschuß von Jodkalium gekocht, wonach die Lösung mit Wasser gefällt und mit schwefliger Säure entfärbt wurde. Es entstand ein weißer Niederschlag, der nach Umkrystallisierung aus Methylalkohol bei 145—146° schmolz. Die Verbindung krystallisiert in wohlausgebildeten, farblosen Prismen, ist in Säuren und in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

0.1767 g Sbst.: 0.4061 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O. — 0.1932 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 749 mm). — 4.563 mg Sbst. (nach Pregl): 0.387 ccm N (18°, 759 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.91, H 4.93, N 9.79.  
Gef. » 62.68, » 5.16, » 9.81, 9.94.

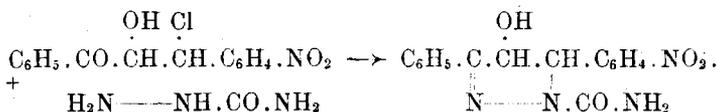
Wird eine Lösung des Isoxazolidins in verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit versetzt, so fällt ein Nitrosoderivat als ein gelbliches Öl aus. Leitet man Stickstofftrioxyd in eine trockne Benzollösung ein, so erhält man nach Abdampfen im Vakuum gelblich-weiße Krystalle, die sehr unbeständig sind und sich schon beim Umkrystallisieren zersetzen. Sie schmelzen unter heftiger Gasentwicklung unscharf bei ca. 135—140°.

Einwirkung von Semicarbazid auf Benzoyl-[*m*-nitro-phenyl]-oxidoäthan.

Bei der Reaktion zwischen Semicarbazid-Acetat und Benzoyl-phenyl-oxidoäthan hat Widman<sup>1)</sup> eine bei 150° schmelzende Verbindung erhalten, die er als ein Semicarbazon auffaßt.

Das Nitroglycid gibt unter ähnlichen Bedingungen eine bei 162—163° schmelzende Substanz C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Da Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin mit den Glyciden keine Oxidoäthanderivate geben, sondern unter Ringschließung reagieren, liegt die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, daß Semicarbazid in ähnlicher Weise reagiert.

Daß dies auch der Fall ist, geht daraus hervor, daß die Verbindung auch durch Einwirkung von Semicarbazid auf das 1-Phenyl-3-[*m*-nitro-phenyl]-2-oxy-3-chlor-propanon-(1) erhalten werden kann:

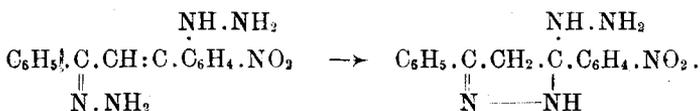


Sie ist also 3-Phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-4-oxy-[pyrazol-dihydrid-4.5]-carbonamid-(1).

*m*-Nitro- $\alpha$ -oxy-benzalacetophenon reagiert mit Semicarbazid in anderer Weise. Man erhält dabei ein bei 120—125° schmelzendes Isomeres, das als das Semicarbazon des Diketons aufzufassen ist.

Läßt man Phenylhydrazin auf das Chlorhydrin einwirken, so erhält man, wie vorher beschrieben wurde, 1.3-Diphenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-4-oxy-[pyrazol-dihydrid-4.5]. Auf ähnliche Weise reagiert Hydrazinhydrat.

Bei einer Gelegenheit habe ich jedoch unter nicht näher untersuchten Bedingungen ein ganz anderes Produkt erhalten. Dieses hat die Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> und krystallisiert in intensiv gelben Nadelchen vom Schmp. 165°. Die Verbindung kann in der Weise entstanden sein, daß die Carbonylgruppe und das Chloratom jede mit ihrem Hydrazinmolekül unter Bildung eines Hydrazinhydrazons reagiert, wobei gleichzeitig Wasser abgespalten wird, wonach Ringschließung unter Entstehung eines Pyrazolins eintritt:



<sup>1)</sup> B. 49, 483 [1916].

3-Phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-4-oxy-[pyrazol-dihydrid-4.5]-  
carbonamid-(1).

I. 1 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 1 g krystallisiertes Natriumacetat wurden in Alkohol gelöst und dann 1 g Glycid zugesetzt. Die Lösung wurde 24 Stdn. stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in warmem Eisessig gelöst und mit Methylalkohol gefällt, wobei kurze, farblose Prismen langsam auskrystallisierten, die unter Zersetzung bei 162—163° schmolzen.

II. Eine Methylalkohol-Lösung von Semicarbazid-Acetat, aus 0.5 g Chlorhydrat und 0.6 g Natriumacetat bereitet, wurde mit 0.5 g Chlorhydrin versetzt. Nach viertägigem Stehen an einem kalten Ort war das Kondensationsprodukt ausgeschieden.

Die Verbindung ist in Methylalkohol und Benzol schwer löslich, in Eisessig leicht löslich.

0.0954 g Sbst.: 14.0 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_4$ . Ber. N 17.18. Gef. N 17.30.

Kocht man eine Äthylalkohol-Lösung der Verbindung, so wird sie unter Gelbfärbung zersetzt, und als Hauptprodukt der Reaktion kann man 3-Phenyl-5-[*m*-nitro phenyl]-pyrazol isolieren.

Semicarbazon des *m*-Nitro- $\alpha$ -oxy-benzalacetophenons.

Gleiche Gewichtsmenge Semicarbazid-Chlorhydrat, krystallisiertes Natriumacetat und Nitro- $\alpha$ -oxy-benzalacetophenon wurden mit Alkohol gekocht, bis alles gelöst war. Nach Stehen über Nacht wurde eine kleine Menge einer schwer löslichen Substanz (Nitro-diphenyl-pyrazol, Schmp. 205°) abfiltriert und die Mutterlauge mit Wasser gefällt. Es fiel ein gelblich-weißer, äußerst leicht löslicher Niederschlag aus, der aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt unscharf unter Gasentwicklung 120—125°.

0.0461 g Sbst.: 6.6 ccm N (13°, 763 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_4$ . Ber. N 17.18. Gef. N 17.16.

3-Phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-4-oxy-[pyrazol-dihydrid-4.5] wird erhalten, wenn man eine Alkohollösung des Glycid-chlorhydrins einige Minuten mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat erwärmt. Beim Abkühlen fällt die Verbindung als fast farblose, rhomboedrische Blättchen aus, die nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 184—185° schmelzen. In Methyl- und Äthylalkohol ziemlich schwer löslich.

0.1576 g Sbst.: 0.3700 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.0640 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 763 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N_3$ . Ber. C 63.58, H 4.63, N 14.84.  
Gef. » 64.03, » 5.10, 14.87.

3-Phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-5-hydrazino-[pyrazol-  
dihydrid-4.5]

ist bei einem Versuch, oben erwähnte Verbindung darzustellen, einmal erhalten worden. Es krystallisiert in gelben Nadeln, die bei 165° schmelzen und in Alkohol schwer löslich sind.

0.1462 g Sbst.: 0.3254 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O. — 3.808 mg Sbst. (nach Pregl): 8.45 mg CO<sub>2</sub>, 1.71 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0590 g Sbst.: 12.0 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_5$ . Ber. C 60.59, H 5.08, N 23.56.  
Gef. » 60.70, 60.52, » 5.21, 5.02, » 23.76.

Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure und Thioharnstoff auf Benzoyl-[*m*-nitro-phenyl]-oxidoäthan.

Die große Analogie zwischen den Halogenwasserstoffsäuren und Rhodanwasserstoff ließ vermuten, daß Rhodanwasserstoffsäure ähnlich den ersteren mit dem Glycid leicht reagieren würde. Dies war auch der Fall.

Während aber Chlorwasserstoff neben dem Chlorhydrin große Mengen nicht isolierbarer Produkte gibt, reagiert Rhodanwasserstoff in Eisessiglösung sehr glatt und gibt in fast quantitativer Ausbeute eine Verbindung  $C_{16}H_{12}O_4N_2S$ .

Die Konstitution dieser Körper, sowie die der Thioharnstoff-Derivate habe ich bisher nicht sicher feststellen können, vorläufig habe ich sie als Tetrahydro-thiazole angesehen<sup>1)</sup>.

Bei der Reaktion zwischen dem Glycid und Rhodanwasserstoff erwartet man in erster Linie ein Rhodanhydrin zu erhalten, entsprechend I oder II, je nachdem die Rhodangruppe sich dem einen oder anderen Kohlenstoffatom des ursprünglichen Oxidoringes anlagert:

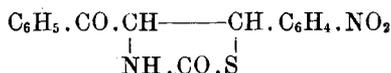
- I.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(SCN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ .
- II.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(SCN) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ .

Da die Verbindung, wenn auch in winzigen Mengen, durch Umsetzung von Chlorhydrin mit Kaliumrhodanid erhalten wurde, muß Formel II gestrichen werden.

Ein Rhodanhydrin kann aber die Verbindung kaum sein. Sie besitzt stark saure Eigenschaften, und die Rhodangruppe läßt sich durch einfache Umsetzungen nicht entfernen. Es hat sich also unter Ringschließung eine heterocyclische Verbindung gebildet.

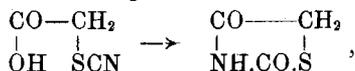
<sup>1)</sup> Vergl. Bodfors, Dissertation, Upsala 1917.

Von den vielen Möglichkeiten, die hierbei in Betracht kommen, habe ich der Formel:

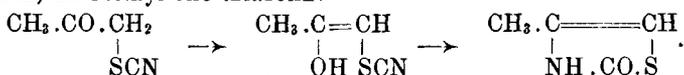


aus folgenden Gründen den Vorzug gegeben.

Die Umwandlung des primären Rhodanhydrins entspricht der Umwandlung der Rhodan-essigsäure in Senfölessigsäure<sup>1)</sup>,

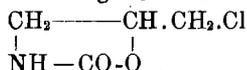


oder der Isomerisation von Rhodan-aceton<sup>2)</sup> (und anderen  $\alpha$ -Rhodan-ketonen) in Methyl-oxo-thiazolin:



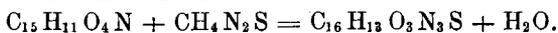
Außerdem ist bei Cyansäure eine Reaktion gefunden worden, die der meinigen ganz analog zu sein scheint.

Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Epichlorhydrin erhielt Thomsen<sup>3)</sup> eine Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}$ , der er die Formel:

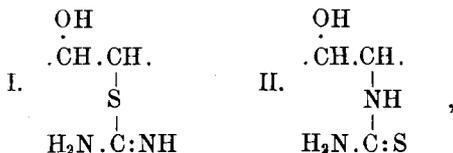


erteilte. Diese Konstitution ist später von anderen Forschern<sup>4)</sup> bestätigt worden.

Bei der Einwirkung von Thio-harnstoff auf eine Alkohollösung des Nitro-glycids habe ich einen basischen Körper  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$  erhalten. Dieser ist aus den reagierenden Stoffen unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden:



Der Verlauf der Reaktion kann in der Weise gedacht werden, daß entweder der Schwefel oder der Stickstoff sich unter Öffnen des Oxidringes und Bildung eines Thioharnstoff-Derivates addiert hat:



<sup>1)</sup> Heintz, A. 136, 223 [1865]; Liebermann, Lange, B. 12, 1594 [1879].

<sup>2)</sup> Hantzsch, Weber, B. 20, 3127 [1887]; Arapides, A. 249, 7 [1888].

<sup>3)</sup> B. 11, 2136 [1878]; vergl. Paternò, Cingolani, G. 38, I, 243. [1908].

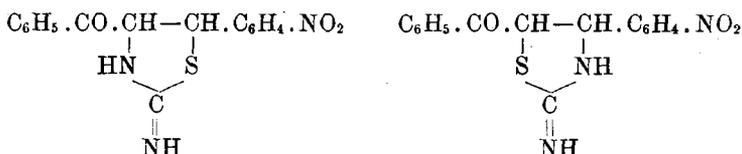
<sup>4)</sup> Johnson, Guest, Am. 44, 453.

welches dann unter Wasserabspaltung eine cyclische Verbindung entstehen läßt.

Der zweite Fall würde zu Verbindungen mit exocyclisch gebundenem Schwefel führen.

Sie würden sich in der Mercaptanform wie eine Säure verhalten, bei vorsichtiger Oxydation ein Disulfid geben und mit Quecksilberoxyd oder Brom ihren Schwefel leicht abspalten, was bei der Verbindung gar nicht der Fall ist.

Die alternativen Formeln:



scheinen mir den Eigenschaften der Verbindung (soweit sie bekannt sind) Rechnung zu tragen.

Analog würde das aus Thiocarbanilid erhaltene Diphenylderivat konstituiert sein.

#### 4-Benzoyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-2-oxo-thiazolidin(?).

Um die erforderliche Rhodanwasserstoffsäure darzustellen, wurde Quecksilberrhodanid in Eisessig unter Einleitung von Schwefelwasserstoff aufgeschlämmt. Nach 6 Stdn. wurde eine neue Portion Rhodanid zugesetzt und die Lösung geschüttelt, bis aller Schwefelwasserstoff verschwunden war. Ich erhielt nach dem Filtrieren eine wasserhelle, schwach gelbliche Flüssigkeit mit einem Gehalt von 5% HSCN.

Das Nitro-glycid wurde in heißem Eisessig gelöst, die Lösung gekühlt, und bevor noch ein Auskrystallisieren eintrat, wurde etwas mehr als die berechnete Menge Rhodanwasserstoff zugesetzt.

Die ganz klare Lösung wurde nach zweitägigem Stehen mit Wasser gefällt, wobei ein gelbes Öl ausfiel, das bei Behandlung mit Alkohol sich in eine krystallinische Substanz umwandelte.

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in gelblich-weißen Prismen, die in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und beim Erhitzen unscharf unter Zersetzung bei 120–125° schmelzen.

0.1674 g Sbst.: 0.3609 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O und 0.1167 g BaSO<sub>4</sub>. — 4.981 mg Sbst. (nach Pregl): 0.369 ccm N (16°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 58.50, H 3.69, N 8.54, S 9.77.

Gef. » 58.80, » 3.76, » 8.70, » 9.58.

Die Verbindung löst sich leicht in Natronlauge und Ammoniak zu stark orange bis rot gefärbten Lösungen, die sich bei Zusatz von Säuren entfärben und unveränderte Substanz ausscheiden. Eine Lö-

sung in konzentriertem Ammoniak, die fast blutrot ist, trübt sich binnen wenigen Minuten und setzt eine gelbbraune, wahrscheinlich amorphe Substanz ab, die ungefähr halb so viel Schwefel wie das Thiazolidin enthält.

Wird die Verbindung in Pyridinlösung mit einem Überschuß von Acetylchlorid behandelt, so erhält man nach Fällen mit verdünnter Schwefelsäure ein

Acetylderivat,

das aus Alkohol in langen, farblosen Krystallen mit Schmp. 111° anschießt.

2.793 mg Sbst. (nach Pregl): 6.00 mg CO<sub>2</sub>, 0.88 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 58.35, H 3.81.

Gef. » 58.59, » 3.53.

5-Benzoyl-4-[*m*-nitro-phenyl]-2-imino-thiazolidin oder  
4-Benzoyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-2-imino-thiazolidin (?).

Die Einwirkung von Thioharnstoff auf Benzoyl-nitro-phenyl-oxidoäthan verläuft scheinbar sehr launenhaft, und ein einheitliches Produkt kann nur unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten werden.

1 g Glycid und 2.5 g feingepulverter Thioharnstoff wurden mit 20 ccm Alkohol übergossen und unter lebhaftem Umschütteln erhitzt und, von dem Augenblick an gerechnet, wo die Lösung sich gelb zu färben anfängt und die meisten Substanzen in Lösung gegangen sind, 3 Minuten lang gekocht. Dann wird gekühlt und mit Wasser gefällt.

Es entsteht eine sehr feine, kolloidähnliche Emulsion, die nach Wochen nur zum Teil sedimentiert. Um das Absetzen zu beschleunigen, wurde die Lösung kräftig zentrifugiert. Der erhaltene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert.

Das reine Präparat bildet intensiv gelbe Krystalle, die unter Zersetzung bei 176—177° schmelzen.

5.207 mg Sbst. (nach Pregl): 11.26 mg CO<sub>2</sub>, 1.78 mg H<sub>2</sub>O. — 4.741 mg Sbst. (nach Pregl): 0.539 ccm N (17°, 753 mm). — 0.2184 g Sbst. (nach Carius): 0.1467 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 58.68, H 4.00, N 12.85, S 9.80.

Gef. » 58.98, » 3.83, » 13.26, » 9.23.

Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln und in Säuren leicht löslich, dagegen nicht in Alkalien.

Eine Lösung in verdünnter Essigsäure gibt mit kleinen Mengen Natriumnitrit eine intensiv purpurrote Lösung, die einen roten Niederschlag absetzt; setzt man einen Überschuß von Nitrit zu, so geht die Farbe in braun über.

2.3-Diphenyl-5-benzoyl-4-[*m*-nitro-phenyl]-2-imino-thiazolidin oder 2.3-Diphenyl-4-benzoyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-2-imino-thiazolidin (?).

Gleiche Gewichtsmengen Nitroglycid und Thiocarbanilid wurden mit Alkohol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach einer Weile begann ein schwerer, krystallinischer Niederschlag sich abzusetzen, der, wenn die Lösung noch warm war, rasch abgenutscht und auf dem Filter mit heißem Alkohol gewaschen wurde. — Das so erhaltene Präparat ist ohne weiteres analysenrein. Es bildet ein gelbes Krystallpulver, das in den meisten neutralen, organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, dagegen in Eisessig, verdünnten Säuren und in Pyridin ziemlich leicht löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit roter Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung entfärbt. Schmelzpunkt unter Zersetzung 221°.

3.115 mg Sbst. (nach Pregl): 7.96 mg CO<sub>2</sub>, 1.21 mg H<sub>2</sub>O. — 3.770 mg Sbst. (nach Pregl): 0.297 ccm N (15°, 757 mm). — 0.2043 g Sbst. (nach Carius): 0.1034 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 70.10, H 4.41, N 8.77, S 6.69.

Gef. » 69.70, » 4.35, » 9.30, » 6.95.

Eine Lösung der Verbindung in verdünnten Säuren gibt mit Brom und Jod unlösliche Additionsverbindungen, die nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden können.

0.479 g Thiazolidin wurden in Eisessig gelöst, mit Wasser verdünnt und, so lange ein Niederschlag entstand, mit einer Brom-Bromkalium-Lösung (3.2 % Br) versetzt. Es wurden 5 ccm = 0.16 g Br, 2 Atomen entsprechend, verbraucht. — Die Additionsverbindung mag also die Zusammensetzung C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S haben.

Wird die Verbindung mit einem Überschuß von Brom(-wasser) behandelt — die gewöhnliche Methode, Thiazolringe zu sprengen —, so entstehen Produkte, die noch nicht in reinem Zustande erhalten worden sind. Schwefelsäure bildet sich bei dieser Oxydation nicht.

Natriumäthylat führt die Verbindung in eine Isomere über.

1 g Substanz wurde mit 100 ccm Alkohol und Alkoholat aus 1.4 g Natrium gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Nach Ansäuern mit Essigsäure und Fällung mit Wasser wurde eine orangefarbene Verbindung erhalten, die nach Umkrystallisation aus Alkohol unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 245° schmolz.

3.857 mg Sbst. (nach Pregl): 9.95 mg CO<sub>2</sub>, 1.66 mg H<sub>2</sub>O. — 6.524 mg Sbst. (nach Pregl): 0.480 ccm N (16°, 768 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 70.10, H 4.41, N 8.77.

Gef. » 70.36, » 4.82, » 8.78.

Die Verbindung verhält sich Lösungsmitteln und Schwefelsäure gegenüber wie ihr Isomeres.

Bei Einwirkung von Thiocarbanilid auf das Glycid bildet sich als Nebenprodukt *m*-Nitrobenzal-acetophenon, wobei das Thiocarbanilid also wie Jodwasserstoff eine Reduktion bewirkt hat.

Upsala, Universitätslaboratorium.

## 20. Sven Bodforss:

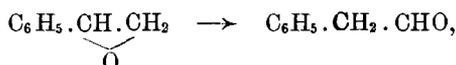
### Über die Einwirkung des Lichts auf Ketoxidverbindungen.

(Eingegangen am 30. Oktober 1917.)

Oxidverbindungen werden im allgemeinen leicht zu den entsprechenden Ketonen isomerisiert:



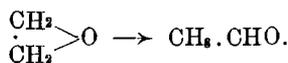
Diese Umlagerung tritt beim Erhitzen für sich allein oder bei Gegenwart von Katalysatoren wie Säuren, Aluminiumoxyd oder Metallen ein. So gibt z. B. Styrol-oxyd<sup>1)</sup> mit verdünnten Säuren Phenyl-acetaldehyd:



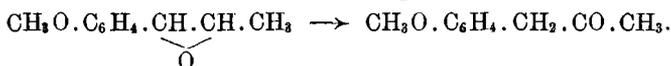
Äthyl-methyl-äthylenoxyd<sup>2)</sup> beim Erhitzen auf 200° mit Metallen quantitativ Methyl-butanal:



Äthylen-oxyd<sup>3)</sup> beim Erhitzen mit Aluminiumoxyd Acetaldehyd:



Einige erwähnenswerte Fälle von spontanen Umlagerungen sind von Hoering<sup>4)</sup> gefunden worden. So gibt Anethol-oxyd beim Erhitzen auf 200° unter Wärmeentwicklung Anisyl-aceton:



<sup>1)</sup> Tiffeneau, Fourneau, C. r. 146, 697 [1908].

<sup>2)</sup> Fourneau, Tiffeneau, C. r. 140, 1595 [1905].

<sup>3)</sup> Ipatiew, B. 36, 2017 [1903].

<sup>4)</sup> B. 38, 3480 [1905].