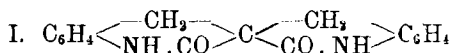


**91. Hermann Leuchs und Hans v. Katinszky: Über die Darstellung des Bis-hydrocarbostyryl-3-3-spirans und seine Nebenprodukte. (Über Spirane, IX.)**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Februar 1922.)

Lellmann und Schleich<sup>1)</sup> haben den Di-[*o*-nitro-benzyl]-malonester mit Zinn und Salzsäure zu einem krystallinischen Stoff reduziert, den sie als das einheitliche Spiran der Überschrift von der Formel I ansahen, obwohl sie ihn nicht weiter reinigen konnten und



ihre Werte für Kohlenstoff stets 2–3 % zu niedrig ausfielen. Sie schoben die Schuld daran auf die »Schwerverbrennlichkeit« des Körpers.

Später hat Dan Radulescu<sup>2)</sup> den Dinitro-ester mit Zink und Salzsäure in kochendem Alkohol behandelt und das entstandene Produkt durch Auflösen in alkoholischem Kali, Ausfällen (mit Salzsäure?) und Waschen mit Salzsäure und Wasser gereinigt. Von diesem Produkt wird eine Analyse angegeben, die für C schlecht, und eine, die gut stimmt, und dazu bemerkt, daß die Substanz schwer verbrennt und Resultate wie bei der zweiten C- und H-Bestimmung nur nach dem Verfahren von R. Schöll<sup>3)</sup> erhalten werden konnten.

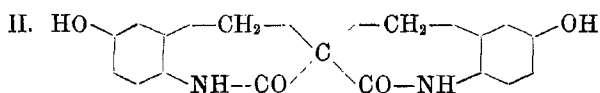
Wir haben für stereochemische Versuche die Arbeit von Radulescu nachgeprüft, soweit seine Angaben dies zulassen. Bei der Reduktion in der Weise, wie er wohl gearbeitet hat, schieden sich aus dem heißen Alkohol nur bis zu 45 % der auf Spiran berechneten Menge an Rohprodukt ab. Es wurde nach Radulescu durch Auflösen in alkoholischem Kali gereinigt.

Aber auf diesem Wege war aus unreinem kein reines Spiran zu erhalten. Denn es zeigte, im Gegensatz zu solchem, mit Eisenchlorid eine violette Farb-reaktion und löste sich schon in 80–90 R.-Tln. kochendem Eisessig statt in 150 R.-Tln. Damit übereinstimmend wurden bei der Analyse einige Prozent C zu wenig gefunden, wobei der Unterschied größer war, wenn die alkalische Lösung mit Salzsäure statt mit Wasser gefällt wurde. Es wurde hier wie in allen Fällen die mit Kupferoxyd gemischte Substanz im Bleichromat-Rohr verbrannt. Die Ursache dieses Mindergehalts ist nun nicht die vermeintliche Schwerverbrennlichkeit des Spirans, sondern neben einem Gehalt an sauerstoff-reicheren Substanzen ein solcher an Chlorderivaten. Die ersten geben sich durch die violette Reaktion zu erkennen, das aromatisch gebundene Chlor durch Flammenfärbung nach Beilstein.

<sup>1)</sup> B. 20, 437 [1887].    <sup>2)</sup> B. 44, 1024 [1911].    <sup>3)</sup> B. 43, 342 [1910].

Eine ziemlich wirksame Reinigung des Spirans konnte nur in anderer Weise bewirkt werden, nämlich durch Auskochen mit Eisessig. Dadurch wurden schließlich Präparate von gleichbleibender Löslichkeit gewonnen, die jedoch bei Proben verschiedener Darstellung wechselte; z. B. 1:140 und 1:158. Diese gaben für C 72.0 bis 72.8 statt 73.38 %. Sie zeigten mit Eisenchlorid keine Reaktion mehr, enthielten aber noch geringe Mengen Chlor. Bei einigen Präparaten wurden gefunden: 0.70 und 1.4 %.

Somit ließen sich die chlorhaltigen Verunreinigungen auch auf diesem Wege nicht ganz und auch auf keinem anderen von uns versuchten entfernen. Dies leuchtet ein, wenn man in ihnen chlorierte Hydrocarbostyryl-spirane sieht, die viel schwerer löslich, mit dem chlorfreien Spiran isomorph sind und gleiches chemisches Verhalten zeigen. Aber außer diesen Nebenprodukten entstehen bei der Reduktion offenbar viele andere, von denen es gelungen ist, drei zu isolieren, die z. T. anscheinend auch das Spiran zunächst verunreinigen. Sie ließen sich in größerer Menge aus dem alkoholischen Filtrat des rohen Spirans gewinnen, indem man es mit Wasser fällte und den Niederschlag mit wäßrigem Ammoniak auszog. Aus der Lösung schied man sie durch Salzsäure als krystallinisches Pulver ab. Mit Hilfe von Eisessig konnte daraus ein schwer löslicher, gut krystallisierter Körper gewonnen werden, dessen Analyse zu der Formel  $C_{17}H_{14}O_4N_2$  führte. Nach seiner Löslichkeit in Ammoniak, der tiefvioletten Farbreaktion mit Eisenchlorid und der Fähigkeit, ein neutrales Diacetylderivat zu liefern, muß der Körper als das *p,p'*-Dioxy-bis-hydrocarbostyryl-3.3-spiran (II.) angesehen werden:



Begleitet wurde der Dioxy- von dem Monoxy-Körper, der zunächst nur als schwer lösliches Monacetyl-Derivat von dem leichter löslichen Diacetylkörper  $C_{17}H_{14}O_4N_2$  abgetrennt werden konnte und erst daraus durch Verseifung mit Ammoniak rein darstellbar war. Nach seiner Formel  $C_{17}H_{14}O_3N_2$  muß er das *p*-Monoxy-bis-hydrocarbostyryl-3.3-spiran sein.

Die Entstehung dieser Körper ist so zu erklären, daß die Reduktion des Dinitro-esters halb- oder doppelseitig über die Hydroxylamino-Gruppe führt und diese sich durch die Säure zum *p*-Aminophenol-Derivat umlagert, worauf Ringschluß unter Spiranbildung eintritt. Auf dieselbe Weise erfolgt wohl auch das Auftreten der chlorhaltigen Verunreinigungen. Salzsäure verwandelt die Hydroxylamino-

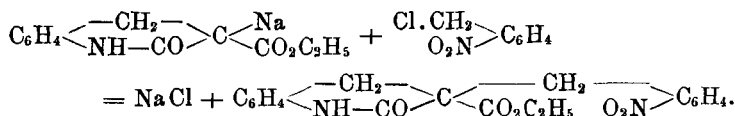
Gruppe z. T in  $-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ , und das Chlor wandert dann in den Kern, in dem zunächst *p*-Mono- oder *p,p'*-Dichlor-amine und weiter *p*-Chlorspirane entstehen. Es ist ja bekannt, daß sich bei der Reduktion von Nitrokörpern in salzsaurer Lösung häufig solche kernchlorierte Amine bilden.

Neben dem neutralen Spiran und Chlor-spiranen, den sauren Oxy-spiranen entstand bei der Reduktion auch ein basischer Stoff  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , der aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak fiel und aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $194^\circ$  krystallisierte. Es ist dies offenbar der Körper, den Radulescu<sup>1)</sup> irrig als die Vorstufe des Spirans, den Di-[*o*-amino-benzyl]-malousäure-ester angesehen hatte. Von ihm wird noch die Rede sein.

Das ganz reine Hydrocarbostyryl-spiran konnten wir auf zweierlei Weisen gewinnen: Durch eine Abänderung des Verfahrens beim Dinitro-ester und die ähnliche Reduktion eines anderen Nitro-esters, der dem Spiran schon näher steht.

Die neue Arbeitsweise bestand darin, daß wir auf den in alkoholischer Salzsäure aufgeschlammten Dinitro-ester Zinkstaub bei  $0^\circ$  einwirken ließen und dann die klare Lösung mit Wasser erhitzen. Dabei schieden sich bis zu 80 % der Theorie an Spiran ab, das fast chemisch rein war, und nach einmaligem Auskochen mit Eisessig sofort stimmende Analysenzahlen gab. Es war frei von Chlor und Asche, zeigte keine Reaktion mit Eisenchlorid und löste sich in 150 R.-Tln. siedendem Eisessig.

Ein Spiran von gleicher Reinheit wurde erhalten, als in derselben Weise der  $\beta$ -[*o*-Nitro-benzyl]-hydrocarbostyryl- $\beta$ -carbon-säure-ester reduziert wurde, der aus den entsprechenden Komponenten in folgender Weise bereitet wurde:



Die Ausbeute an Spiran war hier gegen 90 %.

Bei der Reduktion des Dinitro-esters wurden noch beträchtliche Mengen (16–21 %) des schon erwähnten Körpers  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  vom Schmp.  $194^\circ$  aus dem sauren Filtrat vom Spiran durch Ammoniak gefällt. Nach seiner Formel erscheint er als Äthylderivat des Spirans und, da er eine Base ist, die mit 1 Mol. Säure gut krystallisierte Salze, wie das analysierte Hydrochlorid, gibt, so konnte

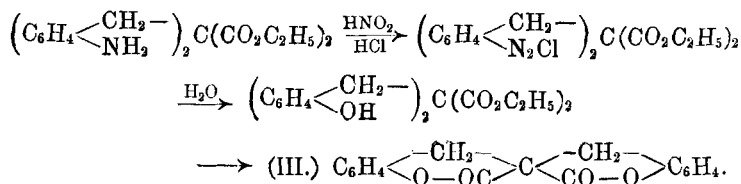
<sup>1)</sup> C. 1912, II 1366.



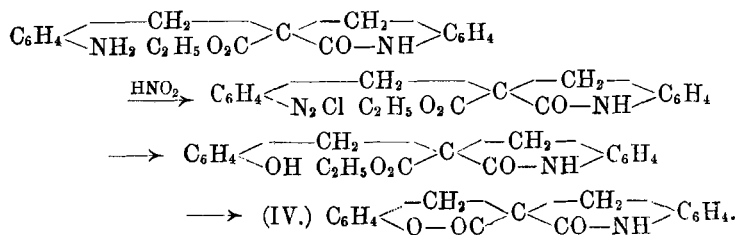
wurde, das mit kalter Natriumäthylat-Lösung umgesetzt etwa  $\frac{1}{3}$  an dem Äther vom Schmp. 194° gab.

Bei der Reduktion des Di-[*o*-nitro-benzyl]-malonesters bei 0° bildet sich noch kein Spiran; denn man erhält eine klare Lösung, die nur die des salzsauren Diamino-diesters (vgl. unten) sein kann. Der freie Ester ließ sich daraus durch Natriumacetat in weißen, amorphen Flocken fällen, die in Chloroform gingen. Der Versuch, ihn zu krystallisieren, führte unter innerer Amidbildung stets zu dem Spiran, da diese bei freier Aminogruppe noch leichter erfolgen muß, als in salzsaurer Lösung.

Den Nachweis des Diamino-esters haben wir schließlich in anderer Weise erbracht: Wir ließen auf die saure Lösung 2 Mol. Natriumnitrit einwirken und erhielten dabei eine reichliche Menge einer salzsauren Bis-diazoverbindung, die als Doppelsalz mit Zinkchlorid auskrystallisierte. Ihr Verkochen mit Wasser gab freien Stickstoff und ein Öl, das nach der Destillation Krystalle eines angenehm riechenden Körpers lieferte, der als das N-freie Bis-dihydrocumarin-3.3-spiran (III.) anzusehen ist:



Die Ausbeute ist nicht besonders gut, da das Verkochen mit Wasser anscheinend durch die CH<sub>2</sub>- oder die Estergruppen auch nach anderen Reaktionen hingelenkt wird. In derselben Weise wurde der bei dem β-[*o*-Nitro-benzyl]-hydrocarbostyryl-β-carbonsäure-ester als Zwischenstufe anzunehmende β-[*o*-Amino-benzyl]-hydrocarbostyryl-β-carbonsäure-ester nachgewiesen. Die kalte, wäßrig-alkoholische Lösung reagierte mit salpetriger Säure, hier ohne Krystallabscheidung, und gab beim Erhitzen außer Stickstoff ein Öl, woraus das Dihydrocumarin-hydrocarbostyryl-3.3-spiran (IV.) gewonnen werden konnte. Folgende Formeln erläutern dies:



## Beschreibung der Versuche.

### Bis-hydrocarbostyryl-3.3-spiran (I).

(Alte Darstellung.)

8.6 g Di-[*o*-nitro-benzyl]-malonsäure-ester<sup>1)</sup> reduzierte man nach Dan Radulescu<sup>2)</sup>, indem man ihn in 86 ccm heißem Alkohol löste, 15–18 g Zinkgranalien, dann nach und nach 43 ccm 12-*n*. Salzsäure, in Mengen von 5 ccm zufügte und im ganzen 2 Stdn. am Rückflußkühler kochte. Es entstand bald ein farbloser Niederschlag, den man schließlich in der Hitze absaugte und mit Alkohol auswusch. Seine Menge schwankte und war um 2.50 g oder 45 % der Theorie. (Fraktion I.)

Das Filtrat dampfte man im Vakuum auf  $\frac{1}{3}$  ein und verdünnte es mit Wasser. Dabei fiel ein krystallinischer Niederschlag. Er enthielt bisweilen das salzsaure Salz eines basischen Produktes beigemischt und mußte deshalb gut mit warmem Wasser ausgewaschen werden. In dieser Fraktion II von 2.0–2.5 g fanden sich neutrale und phenolische Stoffe.

Das saure Filtrat davon lieferte mit überschüssigem Ammoniak schwach bläuliche Flocken des erwähnten basischen Körpers, der in Wasser fast unlöslich ist. Ihre Menge war 0.6–0.9 g (10–15 % der Theorie). (Fraktion III.)

Das unreine Spiran (Fr. I), das noch etwas Asche enthielt, wurde nach Radulescu in alkoholischem Kali gelöst, filtriert und mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Die so fast völlig zurückgewonnenen feinen, farblosen Nadeln waren frei von Zink, enthielten aber Chlor, das nicht auswaschbar war. Ferner gaben sie in Alkohol mit Eisenchlorid Violett-färbung, die das reine Hydrocarbostyryl-spiran nicht zeigt. Auch lösten sie sich statt in 150 R.-Tln. heißem Eisessig, wie das reine Spiran, schon in 78–90.

Bei der Analyse konnten deshalb auch keine stimmenden Zahlen erhalten werden.

Die Substanz war bei 100° und 15 mm getrocknet.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$  (278). Ber. C 73.37, H 5.04.

Gef. » 68.15, » 4.94.

» » 69.07, » 4.85 (andere Probe).

Eine weitere Probe, die aus der alkalisch-alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt war, gab bessere Werte:

Gef. C 70.39, H 5.11.

Wirksamer wird die Substanz durch Eisessig gereinigt.

<sup>1)</sup> B. 20, 437 [1887].

<sup>2)</sup> B. 44, 1024 [1911].

Man krystallisierte das rohe Spiran aus 76 R.-Tln. heißem Eisessig um: Gef. C 70.80, H 5.01, dann nochmals aus 104 R.-Tln., wobei die Eisenreaktion ganz verschwand: Gef. C 71.98, H 5.15. Weiter kochte man das Produkt öfters mit 15 Tln. Eisessig aus und löste es dann aus der nötigen Menge Eisessig, in einem Falle aus 140, in einem anderen aus 158 R.-Tln. um. Man erhielt so glänzende Nadeln. Die Analysenwerte ergaben für C 72.0—72.8, für H 5.18—5.37. Der Fehlbetrag an C erklärt sich durch den Chlorgehalt der Substanz. In zwei Proben wurde gefunden: Cl 0.7 und 1.4%, während ein nach Radulescu gereinigtes Spiran 2.26% enthalten hatte.

Diese Verunreinigung ließ sich auch durch chemische Mittel nicht entfernen, wie Kochen mit Essigsäure-anhydrid, Erhitzen mit Methylalkohol, Ammoniak oder alkoholischer Salzsäure.

#### Basisches Nebenprodukt $C_{19}H_{18}O_2N_2$ .

Die 0.9 g der Fraktion III krystallisierte man aus 20 R.-Tln. heißem Alkohol zu langen, farblosen Nadeln um, die bei 192—194° schmolzen.

Bei 100° und 15 mm änderte sich ihr Gewicht nicht.

$C_{19}H_{18}O_2N_2$  (306). Ber. C 74.50, H 5.88, N 9.15,  $(OC_2H_5)$  14.7.

Gef. > 74.33, > 5.55, > 9.29, > 13.8.

Der Körper ist identisch mit dem »basischen Äther«  $C_{19}H_{18}O_2N_2$ , der unten noch eingehend beschrieben wird.

#### Phenolische Nebenprodukte.

Zu ihrer Isolierung digerierte man die Fraktion II der Reduktionsprodukte des Dinitro-esters längere Zeit mit starkem Ammoniak, filtrierte und fällte das darin Gelöste durch Säure. Der größte Teil ( $\frac{2}{3}$ ) blieb bei der Behandlung mit Ammoniak ungelöst, hat also neutralen Charakter, kann aber nach der großen Löslichkeit in Alkohol oder Eisessig kaum Hydrocarbostyrylspiran enthalten.

#### *p,p'*-Dioxy- (II.) und *p*-Monoxy-bis-hydrocarbostyryl-3.3-spiran.

Der in Ammoniak kalt klar lösliche Teil der Reduktionsprodukte war frei von Asche und Chlor, gab aber starke violette Reaktion mit Eisenchlorid; er schmolz um 260° unter Schwarzwerden. Umlösen aus 30 Tln. Eisessig lieferte schöne, aber unreine Nadeln (Gef. C 66.84, H 4.72). Man kochte sie deshalb mit 35 R.-Tln. Eisessig aus, wobei  $\frac{6}{10}$  zurückblieben. Man löste diese Menge aus 120—150 Tln. heißem Eisessig um und gewann  $\frac{2}{3}$  in farblosen Nadeln wieder, die man für die Analyse bei 120° und 15 mm trocknete.

$C_{17}H_{14}O_4N_2$  (310). Ber. C 65.80, H 4.52.

Gef. > 65.56, 65.62, > 4.66, 4.67.

Der Körper schmilzt bei 265—268° unter Schwarzwerden und Gasentwicklung. Er ist in Ammoniak, Laugen und Soda leicht löslich. Von Wasser und Chloroform wird er kaum, von heißem Alkohol schwer aufgenommen. Er gibt in Alkohol mit Eisenchlorid starke Violettfärbung.

#### Diacetylderivat.

0.5 g reines Dioxy-spiran wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und  $\frac{1}{4}$  g wasserfreiem Acetat 1 Stde. auf 100° erhitzt. Die gelbliche Lösung lieferte mit Wasser 0.55 g farblosen Niederschlag, der, aus 16.5 ccm Alkohol ungelöst, klare, derbe, schiefe, vierseitige Krystalle gab.

$C_{21}H_{18}O_6N_2$  (394). Ber. C 63.96, H 4.57.  
Gef. » 63.69, 63.77, » 4.51, 4.75.

Das Derivat schmilzt von 177—179°, Eisenchlorid in Alkohol gibt keine Reaktion. Ammoniak löst nicht. Es ist in Chloroform, Eisessig, Benzol leicht löslich.

#### Isolierung des Monoxy-spirans durch Acetylierung.

Die gesammelten Filtrate des Dioxy-spirans wurden eingedampft, und der Rückstand 2 Stdn. bei 100° mit Essigsäure-anhydrid und geschmolzenem Acetat behandelt. Das ungelöst gebliebene saugte man warm ab unter Nachwaschen zuerst mit Anhydrid, dann mit Wasser. Man erhielt eine bei 248° schmelzende Substanz, die man aus 25 R.-Tln. heißem Eisessig zu kugelig angeordneten Nadeln umkrystallisierte.

$C_{19}H_{16}O_4N_2$  (336). Ber. C 67.86, H 4.76, N 8.33.  
Gef. » 67.57, » 4.65, » 8.49.

Der Körper schmilzt bei 246—248° unter Zersetzung. Er ist in Ammoniak unlöslich und gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion. Er ist in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform sehr schwer löslich, ziemlich leicht in Aceton.

Das braune Anhydrid-Filtrat dampfte man im Vakuum ein und erwärmte den Rückstand nach dem Auswaschen mit Wasser mit Alkohol, wobei noch von dem Körper 246—248° zurückblieb. Weitere Mengen davon und von dem Diacetyl-dioxy-Derivat, Schmp. 179°, ließen sich aus der alkoholischen Lösung durch fraktionierte Krystallisation gewinnen.

#### *p*-Monoxy-bis-hydrocarbostyryl-3.3-spiran.

0.35 g des Derivates vom Schmp. 248° gingen, mit 17.5 ccm methylalkoholischem Ammoniak übergossen, sofort in Lösung. Man ließ über Nacht stehen, goß von einigen kleinen Drusen von Nadeln ab, verdünnte mit Wasser und säuerte an. Man erhielt 0.25 g farb-



losen Niederschlag, den man zuerst mit 5 ccm Eisessig auskochte und dann aus 15—20 ccm umkrystallisierte. Es wurden so farblose, dünne Prismen oder Nadeln gewonnen, die bei 100° ihr Gewicht nicht änderten.

0.1147 g Sbst.: 0.2906 g CO<sub>2</sub>, 0.0496 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (294). Ber. C 69.39, H 4.76.

Gef. » 69.09, » 4.80.

Der Körper zersetzt sich von 255—285° und wird dunkel, ohne völlig zu schmelzen. Er löst sich in heißem Alkohol ziemlich und gibt darin mit Eisenchlorid eine schön violette Färbung. Laugen lösen leicht, Ammoniak etwas schwerer, aber beim Erwärmen auch schnell.

### Bis-hydrocarbostyryl-3.3-spiran (I.).

(Neue Darstellung.)

Als Ausgangsmaterial diente wieder der Di-[*o*-nitro-benzyl]-malonester: 4.3 g davon wurden als feines Pulver in 80 ccm halbgesättigter, alkoholischer Salzsäure bei —5 bis +10° unter Schütteln durch allmähliche Zugabe von 7.5 g Zinkstaub reduziert. Als der Ester ganz verschwunden war und sich einige Zeit reichlich Wasserstoff entwickelt hatte, filtrierte man von unverbrauchtem Metall ab. Die klare Flüssigkeit verdünnte man mit dem gleichen Volumen Wasser und erhitzte etwa ½ Stde. im Wasserbade. Die dabei ausgeschiedenen farblosen Nadeln saugte man heiß ab. Ihre Menge war 1.8—2.3 g oder 65—80 % der Theorie.

Sie enthielten kein Chlor, nur bisweilen Spuren Asche, und gaben mit Eisenchlorid eine sehr schwache violette Reaktion. Sie lösten sich in 140 R.-Tln. siedendem Eisessig, nach dem Auskochen mit 50 ccm unveränderlich in 150. Eine so gereinigte Probe wurde bei 120° getrocknet und analysiert.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (278). Ber. C 73.37, H 5.04.

Gef. » 73.19, 73.38, » 5.38, 5.30.

Das reine Spiran ist in Alkohol ganz ohne Wirkung auf Eisen-trichlorid. Es löst sich erst in 35—40 Mol. *n*-alkoholischer Kalilauge von 20°. Aus Eisessig krystallisiert es in glänzenden, breiten Nadeln, die häufig gebogen sind. Im offenen Capillarrohr färbt es sich von 320° an braun und schmilzt bei 350—360° zu einer gelben Flüssigkeit. Unter 15 mm fängt es schon gegen 300° an, fast unzersetzt in kurzen, farblosen Prismen zu sublimieren.

### Basischer Äther C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

Das saure Filtrat von dem Spiran C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> gab, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, farblose Flocken, deren Menge nach

dem Absaugen und Auswaschen 0.5—0.65 g (16—21 % d. Th.) betrug. Zur Reinigung löste man sie aus 25 R.-Tln. absol. Alkohol zu  $\frac{2}{3}$  an farblosen, langen, verfilzten Nadeln um, die man an der Luft trocknete.

Bei 100° und 15 mm trat kein Verlust ein.

$C_{19}H_{18}O_2N_2$  (306). Ber. C 74.51, H 5.88,  $OC_2H_5$  14.73.

Gef. > 74.45, > 5.91, > 14.13 (nach Zeisel).

Der Körper sintert von 188° an und schmilzt bei 192—194°. Er ist in Chloroform, Essigester, Eisessig sehr leicht löslich, ziemlich in heißem Aceton, Methylalkohol, Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in siedendem Ligroin. Auch Wasser von 100° löst äußerst wenig, ebenso Laugen. Salzsäure nimmt zunächst auf, bald aber fallen die Nadeln des Hydrochlorids aus. Schwer lösliche Nadeln fallen auch mit den anderen Säuren:  $HNO_3$ ,  $HBr$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3.CO_2H$ .

Das salzsaure Salz gab bei 100° getrocknet folgende Zahlen.

$C_{19}H_{18}O_2N_2.HCl$  (342.5). Ber. C 66.57, H 5.55.

Gef. > 67.07, > 5.66.

Das Salz wird aus Wasser durch Chloroform ausgezogen. Es gibt mit Zinkchlorid in Wasser kurze, dicke Prismen oder Polyeder, die gleichfalls leicht in Chloroform übergehen.

Der freie Äther blieb bei dreistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unverändert.

#### Überführung von $C_{19}H_{18}O_2N_2$ und von $C_{17}H_{14}O_2N_2$ in *Δ-N-Tetrahydro-naphthinolin.*

Die bei der  $OC_2H_5$ -Bestimmung durch 2 $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen von 0.3 g Substanz mit 6 ccm Jodwasserstoff (1.7) und 3 ccm Eisessig erhaltene Flüssigkeit gab mit 300 ccm Wasser einen gelben Niederschlag, wovon bei gelindem Erwärmen 0.5 g krystallinisch zurückblieben. Man löste sie aus 5 ccm heißem Alkohol zu 0.25 g flachen, dunklen Nadeln und gelben Blättchen um, die man mit schwefliger Säure erwärmte. Aus der entstandenen Lösung fällte man durch Ammoniak 0.075 g feine Nadeln. Das alkoholische Filtrat gab ebenso behandelt 0.08 g weniger reinen Stoff. Man löste aus 6 ccm Alkohol zu 0.1 g vom Schmp. 217—218° (keine Zersetzung bis 250°!) um.

$C_{16}H_{14}N_2$  (234). Ber. C 82.05, H 5.99, N 11.97.

Gef. > 81.78, 81.61, > 6.19,—, > 12.06.

Der Körper erwies sich nach den Eigenschaften als identisch mit dem *Δ-N-Tetrahydro-naphthinolin* von Reißert<sup>1)</sup>. Nur gibt dieser den Schmp. 211—212° an und will bald danach eintretende Zersetzung beobachtet haben.

<sup>1)</sup> B. 27, 2244 [1894].

Der gleiche Stoff bildete sich auch beim Kochen von  $C_{19}H_{18}O_2N_2$  mit Bromwasserstoffsäure oder mit alkoholischen Laugen; diese lassen das Hydrocarbostyrylspiran ganz unverändert. Hingegen entstanden bei mehrstündigem Kochen von 0.5 g Spiran mit je 25 ccm Bromwasserstoffsäure (1.48) und Eisessig 0.3 g des Tetrahydro-naphtholins bei 0.1 g unverändertem Spiran. Jodwasserstoff ließ bei weit geringerem Volumen viel mehr unangegriffen, gab aber auch den Körper  $C_{16}H_{14}N_2$ .

#### Umwandlung von Hydrocarbostyrylspiran in den Lactim-äther $C_{19}H_{18}O_2N_2$ .

Man verwandelte 0.5 g Spiran durch  $2\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit 1 g Phosphorpentachlorid in 15 ccm Phosphoroxychlorid in das Dimidchlorid<sup>1)</sup>, das man durch Abdampfen im Vakuum als gelbes Harz gewann. Es wurde in der Kälte bis zum völligen Verschwinden mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in wasserfreiem Alkohol behandelt. Dann versetzte man mit 5-n. Salzsäure, saugte von 0.33 g zurückgebildetem Spiran ab und fällte aus dem Filtrat 0.15 g des Äthers durch Ammoniak. Er krystallisierte aus wenig Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 193—194°.

#### Hydrocarbostyryl- $\beta$ -carbonsäure-äthylester.

Die Darstellung läßt sich gegenüber der von Reißert<sup>2)</sup> in folgender Weise verbessern:

Zu einer Auflösung von 3.4 g Natrium (0.15 At.) in 50 ccm absol. Alkohol gab man 48 g Malonester (0.3 Mol.) und bei 15—20° 17.2 g gepulvertes *o*-Nitro-benzylchlorid (0.1 Mol.), ohne zu kühlen. Am nächsten Tage kochte man  $\frac{1}{4}$  Stde., säuerte schwach an und trieb den überschüssigen Ester mit Dampf ab. Man zog mit Chloroform aus, nahm dessen Rückstand in 60 ccm absol. Alkohol auf und ließ bei  $-10^\circ$  den Di-[*o*-nitro-benzyl]-malonester auskrystallisieren: 4.9 g. Das in Lösung gebliebene Monoderivat reduzierte man in der auf 250 ccm verdünnten Lösung, die man halb mit trockner Salzsäure sättigte, bei 0—10° mit 25—30 g Zinkstaub. Dann dampfte man im Vakuum auf 100 ccm ein, goß auf Eis und fällte mit Ammoniak 15.7 g eines körnigen, fast farblosen Niederschlages. Äther zog noch 0.7 g davon aus dem Filtrat. Man reinigte durch Kochen mit Tierkohle in 20 Tln. Benzol und erhielt durch Abkühlen, Einengen und Fälln mit Ligroin im ganzen 13 g farblose Nadeln vom Schmp. 137—138°. Bei dem Versuch sind 23% des Chlorids in das Diderivat verwandelt worden. Die bleibenden 77% oder 22.7 g des Monoderivates entsprechen 16.9 g Reduktionsprodukt.

#### Mono- und Di-[*o*-nitro-benzyl]-malonsäure-dimethylester<sup>3)</sup>.

Auch bei den Methylestern war nur das Diderivat krystallisiert zu erhalten, so daß sich die Erwartung, daß der monosubstituierte

<sup>1)</sup> D. Radulescu, B. 44, 1025 [1911].

<sup>2)</sup> B. 29, 665 [1896].

<sup>3)</sup> Versuche von Frl. Eva Conrad.

Methylester bessere Eigenschaften hätte als das Äthyl-Derivat, nicht erfüllte.

Die Ester der Überschrift wurden zugleich erhalten, als man 0.15 Atom in Methylalkohol gelöstes Natrium und 0.3 Mol. Malonsäure-methylester auf 0.1 Mol. *o*-Nitro-benzylchlorid reagieren ließ. Ausführung und Isolierung geschahen wie beim Äthylester. Es wurden erhalten 4.5 g des disubstituierten Esters, der aus heißem Methylalkohol zu farblosen Täfelchen oder derben Prismen umgelöst bei 137–138° schmolz.

$C_{19}H_{18}O_8N_2$  (402). Ber. C 56.72, H 4.48, N 6.98.  
Gef. » 56.62, 56.84, » 4.56, 4.78, » 7.10.

Der Ester ist in Chloroform leicht, in Benzol und warmem Aceton ziemlich leicht löslich.

21–22 g des Esters (statt 40.2 g) gewann man durch Einwirkung von  $\frac{2}{10}$  Mol. Chlorid auf  $\frac{1}{10}$  Mol. Malonsäure-methylester und  $\frac{2}{10}$  Mol. Natrium-methylat. Die schlechte Ausbeute scheint durch Verbrauch des Methylats für Nebenreaktionen veranlaßt zu sein.

Der monosubstituierte Ester wurde nur als gelbes Öl erhalten, das in organischen Mitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich war und nicht kristallisierte. Die Reduktion zum

Hydrocarbostyryl- $\beta$ -carbonsäure-methylester geschah wie beim Äthylester. Man erhielt ihn aus Benzöl in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmelzbereich 163–165°.

$C_{11}H_{11}O_3N$  (205). Ber. C 64.36, H 5.41, N 6.83.  
Gef. » 64.13, » 5.41, » 6.88.

Der Ester ist in Chloroform und warmen Alkoholen sehr leicht löslich, leicht in Aceton, ziemlich leicht in Benzol von 80°.

$\beta$ -[*o*-Nitro-benzyl]-hydrocarbostyryl- $\beta$ -carbonsäureester<sup>1)</sup>.

$\frac{1}{100}$  Mol. des Esters  $C_{19}H_{18}O_8N_2$  (2.19 g) wurde in 30 ccm absol. Alkohol aufgenommen, in dem 0.23 g Natrium ( $\frac{1}{100}$  At.) aufgelöst waren. Man fügte 1.72 g *o*-Nitro-benzylchlorid als Pulver zu und noch 10 ccm Alkohol. Das voluminöse Salz ging dabei unter geringer Erwärmung fast ganz in Lösung. Die klare Flüssigkeit trübte sich bald durch abgeschiedenes Kochsalz und später fiel ein gelbliches, krystallinisches Pulver aus. Nach 2 Stdn. kochte man noch 30 Min. auf dem Wasserbade, säuerte an und verdünnte mit Wasser. Man erhielt 2.7 g (statt 3.54 g) gelblichen, krystallinischen Niederschlag, der gegen 140° schmolz.

<sup>1)</sup> Der Versuch ist von Frä. Eva Conrad ausgeführt.

Die 2.7 g lösten sich leicht in 15 ccm heißem Alkohol; aus 25 ccm erhielt man  $\frac{4}{5}$  wieder in schwach gelblichen, schief abgeschnittenen, derben Prismen oder Säulen vom Schmp.  $143\frac{1}{2}$ — $144\frac{1}{2}$ °.

Analyse des lufttrocknen Esters:

0.1122 g Sbst.: 0.2645 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (354). Ber. C 64.41, H 5.09.

Gef. » 64.29, » 5.21.

Der Ester ist in Eisessig, Chloroform, Aceton sehr leicht löslich, in heißem Essigester, Benzol, Methylalkohol ziemlich leicht, in Äther schwer.

Reduktion des Esters zum Bis-hydrocarbostyryl-spiran.

Man trug 1.5 g feingepulverten Ester in 30 ccm absol. Alkohol ein, der bei 20° mit trockenem Chlorwasserstoff halb gesättigt war, kühlte in einer Kältemischung und gab nach und nach unter Schütteln bei 0—10° 3 g Zinkstaub zu. Der Ester ging klar in Lösung, und es entwickelte sich schließlich freier Wasserstoff. Man filtrierte vom Zink ab. Die klare, farblose Lösung ließ erst farblose, feine Nadeln ausfallen, als sie, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, einige Zeit gekocht wurde. Die Menge der Nadeln war 1.05 g (berechnet sind 1.18 g). Sie gaben in Alkohol keine violette Reaktion mit Eisenchlorid und enthielten kein Chlor. Das aschefreie Spiran löste sich in 142 R.-Tln. kochendem Eisessig und nach dem Auskochen mit 50 ccm in 150.

Eine so gereinigte Probe wurde bei 120° getrocknet und verbrannt.

0.1314 g Sbst.: 0.3527 g CO<sub>2</sub>, 0.0623 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (278). Ber. C 73.37, H 5.04.

Gef. » 73.22, 73.00, » 5.27, 5.10.

Das saure Filtrat von der Reduktion her gab mit Ammoniak sehr geringe Mengen des bei 194° schmelzenden basischen Körpers C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

Bis-dihydrocumarin-3.3-spiran (III.).

4.3 g Dinitro-ester wurden in der Kälte mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure reduziert. Die beim Verdünnen mit Wasser erhaltene klare Lösung wurde durch Zugabe von 2.2 Mol. Natriumnitrit bei 0° diazotiert. Bei längerem Stehen schieden sich schöne Prismen, häufig Kreuzungszwillinge, des Zinkchlorid-Doppelsalzes des Bis-diazochlorids ab, die, in reinem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Kochen Gas entwickelten. Man verkochte sie entweder mit der Lösung oder nach dem Abfiltrieren. In beiden Fällen erhielt man ein bräunliches, harziges Öl, das erst nach der

Destillation im Vakuum, z. T. krystallinisch, erstarrte. Man reinigte die Krystalle durch Auskochen mit wenig Chloroform oder Alkohol und krystallisierte sie aus 250 R.-Tln. heißem Alkohol um. Man gewann so farblose, massive Täfelchen. Die Ausbeute war nur etwa 10 %.

Bei 100° trat kein Verlust ein.

$C_{17}H_{12}O_4$  (280). Ber. C 72.86, H 4.29.  
Gef. » 73.02, » 4.62.

Der Körper schmilzt bei 237°. Er hat angenehmen Cumarin-Geruch und ist in warmem Äther ziemlich löslich, in heißem Alkohol schwer, in heißem Eisessig ziemlich leicht. Kalilauge löst erst beim Erwärmen, Ammoniak auch dann nicht.

#### Hydrocarbostyryl-dihydrocumarin-3.3-spiran (IV.).

Die in der Kälte hergestellte Reduktionslösung aus 1.77 g  $\beta$ -[o-Nitro-benzyl]-hydrocarbostyryl- $\beta$ -carbonester ( $\frac{1}{200}$  Mol.) diazotierte man nach Zugabe des gleichen Volumens Wasser mit 1.1 Mol. Natriumnitrit. Beim Erwärmen entwickelte die Lösung Gas und wurde dunkelblau. Auf Zusatz von mehr Wasser entstand eine blaue, krystallinische Fällung. Sie wurde in Chloroform aufgenommen und im Vakuum destilliert, wobei das Übergegangene schnell zu Nadeln erstarrte. Man spülte sie mit warmem Chloroform heraus, kochte zuerst mit wenig Alkohol aus und löste sie aus 400 R.-Tln. heißem Alkohol zu sehr feinen, farblosen Nadeln um. Die Ausbeute war etwa 35 % der berechneten.

Bei 100° trat kein Verlust ein.

$C_{17}H_{13}O_3N$  (279). Ber. C 73.12, H 4.66, N 5.02.  
Gef. » 72.70, 73.30, » 4.73, 4.70, » 5.34.

Der Körper schmilzt nach Sintern gegen 280°. Er ist geruchlos.