

2. Die durch Bildung von Umlagerungsprodukten hervorgerufene eigentliche Halochromie, mit stärkerer Veränderung der Lichtabsorption die der stärkeren chemischen Veränderung entspricht, nämlich der Bildung komplexer Carboniumsalze unter dem umlagernd wirkenden Einfluß von Säuren.

Natürlich bestehen zwischen beiden Vorgängen meist sehr innige Beziehungen in dem Sinne, daß die Solvatochromie oft die Vorstufe der Halochromie ist. So werden z. B. die solvatochromen Additionsprodukte gewisser Ketone mit Zinnchlorid durch Chlorwasserstoff in die halochromen Carboniumsalze übergeführt, und so bilden die aus den Ketonen erhaltenen Keto-chloride mit Zinnchlorid nicht, wie die zugehörigen Ketone, primär solvatochrome Additionsprodukte, sondern sogleich halochrome Salze. Daß aber andererseits auch zwischen den hier behandelten konstant zusammengesetzten und gut definierten Additionsprodukten und den eigentlichen Solvaten Übergänge bestehen, und daß der Name »Solvatochromie« sich dadurch rechtfertigen läßt, soll demnächst nachgewiesen werden.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. Fritz Lange, statue ich für seine wertvolle experimentelle Mitwirkung bei dieser Arbeit meinen besten Dank ab.

Die obige Arbeit ist von mir, wie bereits erwähnt, Hrn. Fr. Straus vorher zu Einsichtnahme und Meinungsaustausch vorgelegt und daraufhin über verschiedene wichtige Punkte erfreuliche Übereinstimmung erzielt worden.

122. Geza Zemplén und Alphons Kunz: Über neue stickstoffhaltige Derivate des Salicins und über mehrkernige Oxybenzylamine.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 10. Februar 1922.)

Das Salicin läßt sich durch Acetylierung in eine schon längst bekannte Tetraacetylverbindung¹⁾ überführen, wobei vermutlich nur die Hydroxyle des Glykose-Restes acetyliert werden und das Hydroxyl in der Seitenkette des Saligenin Restes intakt bleibt. Unlängst zeigte der eine von uns²⁾, daß diese Tetraacetylverbindung in Gegenwart von Bromwasserstoff in Eisessig leicht in ein besonders schön krystallisierendes, bromhaltiges Produkt überführt werden kann. Der Bromkörper entsteht durch Austausch des Hydroxyls der Seitenkette durch Brom und kann als Ausgangsmaterial von mehreren interessanten, neuen Körpern dienen, worüber hier berichtet werden soll.

¹⁾ Schiff, A. 154, 14 [1870].

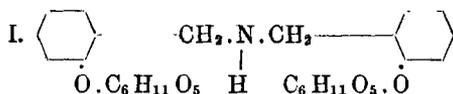
²⁾ Geza Zemplén, B. 53, 996 [1920].

Die Umsetzung des Bromkörpers mit Silbercarbonat führt zu einem Reaktionsprodukt, woraus nur nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren Tetraacetyl-salicin isoliert werden konnte. Da Tetraacetyl-salicin sonst sehr leicht zu reinigen ist, so läßt sich vermuten, daß in dem Reaktionsprodukt noch eine andere Substanz vorhanden war, vielleicht eine äther-artige Verbindung, die in wasserfreien Lösungsmitteln aus zwei Salicin-Resten theoretisch entstehen könnte, die wir aber bisher nicht isolieren konnten.

Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf den Bromkörper entstehen gut krystallisierende, zunächst stickstoff-haltige Verbindungen, die aber nach wiederholter Reinigung ebenfalls nur zu Tetraacetyl-salicin führen. Offenbar ist das als Zwischenprodukt auftretende Nitrat gegen Alkohol nicht beständig und wird in Tetraacetyl-salicin umgewandelt.

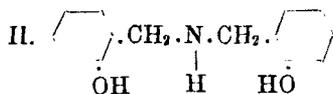
Viel aussichtsvoller gestalteten sich diejenigen Umwandlungen des Bromkörpers, die mit Hilfe von stickstoff-haltigen organischen Basen und Ammoniak ausgeführt wurden. Dabei erhielten wir Salicin-Derivate, die in der Seitenkette des Saligenin-Restes stickstoff-haltige Atomgruppen enthalten. Ähnliche Substanzen sind bisher unter den natürlichen, sowie den synthetischen Glykosiden noch nicht bekannt. Bei der Hydrolyse dieser Salicin-Derivate mit verd. Säuren entstehen neben *d*-Glykose neue basische Phenole vom Typus des *o*-Oxy-benzylamins, die meistens gut krystallisieren.

Die Reaktion zwischen Tetraacetyl-salicinbromid und Ammoniak findet leicht statt, wenn man den Bromkörper mit alkoholischem oder methylalkoholischem Ammoniak schüttelt. Dabei wird zunächst Brom gegen die Aminogruppe ausgetauscht, wobei gleichzeitig Entacetylierung eintritt. Die Reaktion bleibt aber ebensowenig auf dieser Stufe stehen, wie man aus einem Halogenalkyl mit Ammoniak kein reines, primäres Amin darstellen kann, sondern sich gleichzeitig auch sekundäre und tertiäre Basen bilden. In unserem Fall läßt sich aus dem Reaktionsgemisch das primäre Amin gar nicht isolieren. Aus der Lösung krystallisiert langsam ein sekundäres Amin I., das Disalicinamin genannt werden soll. Die Hydrolyse



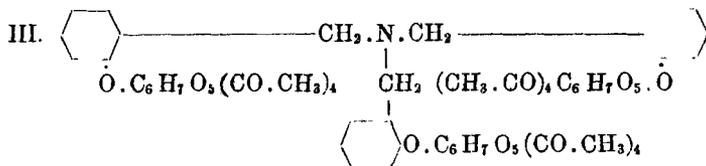
mit verd. Säuren führt zu Glykose und einem schon bekannten¹⁾ Oxybenzylamin-Derivat II., dem Di-*o*-oxybenzylamin, das in verd.

¹⁾ Emmerich, A. 241, 349 [1887]; Paal und Senninger, B. 27, 1800 [1894].



Säuren sowie in Alkalien leicht löslich ist. Da die Konstitution dieser Verbindung bereits in früheren Untersuchungen völlig aufgeklärt worden ist, so läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß in dem Tetraacetyl-salicin tatsächlich die Hydroxylgruppe in der Seitenkette frei ist und bei der oben erwähnten Einwirkung von Bromwasserstoff durch Brom ersetzt wird.

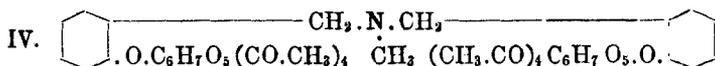
Die Mutterlauge des Di-salicin-amins enthält die tertiäre Base, die in Form ihrer schwerlöslichen Acetylverbindung isoliert werden kann. Dieser Acetylkörper ist das Dodekaacetyl-trisalicinamin (III). Die vollständige Hydrolyse mittels verd. heißer Salzsäure läßt



aus ihm neben Glykose und Essigsäure Tri-*o*-oxybenzyl-amin entstehen, das in Form des in Wasser schwer löslichen Chlorhydrates: $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$, abgetrennt werden kann.

Die Einwirkung von Methylamin auf den Bromkörper wurde ebenfalls eingehend untersucht. Dabei entsteht unter Entacetylierung ein nicht krystallisierender Sirup, der durch Reacetylierung in zwei wohldefinierte Fraktionen gespalten werden kann. Durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich die in verd. Essigsäure schwer lösliche Pentaacetylverbindung des sekundären Salicin-methyl-amins, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$, aus. Diese ergibt bei der Säurehydrolyse *o*-Oxybenzyl-methylamin, das als Phosphorwolframat isoliert und als Chlorhydrat, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, HCl, analysiert wurde.

Die essigsäure Mutterlauge des acetylierten Salicin-methyl-amins enthält in Form des leicht löslichen, essigsäuren Salzes die Octaacetylverbindung der tertiären Base, des Disalicin-methyl-amins (IV).

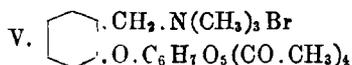


Die daraus bei der Säure-Hydrolyse entstehende Aglykon-Verbindung konnte wegen ihrer schlechten Eigenschaften nicht in reinem Zustand isoliert werden.

Ganz ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Tetraacetyl-salicinbromid und Äthylamin, wobei die Acetylverbindungen des Salicin-äthyl-amins bezw. Disalicin-äthyl-amins gewonnen wurden.

Bei der Einwirkung einer sekundären Base auf Tetraacetyl-salicinbromid entsteht, wie es die Theorie verlangt, nur eine einzige tertiäre Base. Wir haben diese Reaktion am Diäthylamin bezw. *N*-Monomethyl-anilin geprüft. Bei Verwendung von Diäthylamin kann leicht das in Wasser schwerlösliche, entacetylierte Glykosid $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, das Salicin-diäthyl-amin, dargestellt werden. Mit Hilfe von *N*-Monomethyl-anilin konnten wir zunächst das vierfach acetylierte Salicin-monomethyl-anilin gewinnen, das bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in das freie Glykosid, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, übergeht.

Um auch die Reaktion des Tetraacetyl-salicinbromids mit einer tertiären Base kennen zu lernen, untersuchten wir die Einwirkung des Trimethylamins auf den Bromkörper. Arbeitet man in wasserfreier, alkoholischer Lösung, so ist das Trimethylamin nicht imstande, eine Entacetylierung hervorzurufen; deshalb gewinnt man das in Wasser äußerst leicht lösliche, aber sehr gut krystallisierende Tetraacetyl-[salicin-trimethyl-ammoniumbromid] (V.). Aus diesem



entsteht bei der Säure-Hydrolyse die ebenfalls sehr leicht lösliche *o*-Oxybenzyl-trimethyl-ammonium-Verbindung, die in Form des Chlorids $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$ gewonnen werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Disalicinamin (I.).

100 g Tetraacetyl-salicinbromid, $(CH_3 \cdot CO)_4 C_6H_7O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Br$, werden mit 100 ccm absol. Methylalkohol übergossen und mit 400 ccm einer 8 % Ammoniak enthaltenden wasserfreien, methylalkoholischen Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird geschüttelt, wobei eine geringe Erwärmung stattfindet und der Bromkörper völlig in Lösung geht. Läßt man die Flüssigkeit stehen, so beobachtet man schon nach 12 Stdn. die Ausscheidung von steruförmig angeordneten, farblosen Nadeln, deren Menge langsam zunimmt und nach 3—4 Tagen ihr Maximum erreicht hat. Die Krystalle werden abgesaugt, mit absol. Methylalkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 8.5 g oder 15.9 % der Theorie. Zur Reinigung genügt einmaliges Umlösen aus Wasser. Die Mutterlaugen dienen zur Darstellung des Dodekaacetyl-trisalicinamins.

0.2868 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 5.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. —
 0.1727 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 3.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$C_{26}H_{35}O_{12}N$ (553.42). Ber. N 2.53. Gef. N 2.54, 2.60.

0.2053 g Sbst.: 0.4198 g CO_2 , 0.1228 g H_2O .

Ber. C 56.40, H 6.37.

Gef. » 55.75, » 6.69.

Die optische Drehung wurde in wäßriger *n*-Salzsäure ermittelt.

0.8708 g Sbst. in *n* Salzsäure gelöst; Gesamtgewicht 16.1248 g, spez. Gew. 1.075; drehte Na-Licht im 1-dm Rohr bei 23.5° um -2.66° nach links; mithin:

$$[\alpha]_D^{23.5} = -45.82^\circ \text{ (in } n\text{-wäßriger Salzsäure).}$$

0.5743 g Sbst., Gesamtgewicht 15.8271 g, spez. Gew. 1.0551, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 23.5° um -1.74° nach links; mithin:

$$[\alpha]_D^{23.5} = -45.45^\circ \text{ (in } n\text{-wäßriger Salzsäure).}$$

Die Verbindung bildet farblose, gut ausgebildete Nadelchen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus der etwa 20-fachen Menge heißen Wassers in der Capillare bei 200° sich gelb zu färben beginnen und bei 205° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in verd. Säuren, schwerer in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Äther und Chloroform.

Di-*o*-oxybenzyl-amin¹⁾ (II.).

5 g Disalicinamin werden in 50 ccm 5-proz. Salzsäure gelöst und unter Durchleitung eines langsamen Kohlensäure-Stromes, in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Wasserbade 3 Stdn. erwärmt. Die nach dem Erkalten filtrierte Flüssigkeit wird mit konz. Ammoniak neutralisiert, wobei sich das Di *o*-oxybenzyl-amin ausscheidet. Es wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.13 g oder 54.6 % der Theorie.

0.2927 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 12.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. —
 0.2137 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 9.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$C_{14}H_{15}O_2N$ (229.20). Ber. N 6.11. Gef. N 6.28, 6.34.

Die Verbindung bildet farblose Nadelchen vom Schmp. 168° . Sie ist leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol; sehr schwer löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Wasser; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien.

¹⁾ Die Verbindung ist in der Literatur unter den Namen Imino-kresol oder *o,o'*-Dioxy-dibenzylamin beschrieben. Emmerich, A. 241, 349 [1887], erhielt sie durch Behandeln von Hydrosalicylamid mit Natrium, Paal und Senninger, B. 27, 1800 [1894], bereiteten sie durch Erhitzen von Saligenin mit alkoholischem Ammoniak.

Dodekaacetyl-trisalicinamin (III.)

Die Mutterlauge des Disalicinamins wird unter vermindertem Druck möglichst stark eingedampft, wobei Trisalicinamin als in Wasser leicht löslicher Sirup zurückbleibt. Da derselbe nicht zum Krystallisieren neigt, wird er in die schwer lösliche Acetylverbindung übergeführt. Zu dem Zweck wird der aus 100 g Tetraacetyl-salicinbromid entstehende Rückstand mit 300 ccm Essigsäure-anhydrid und 50 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, und das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren in 2 l kaltes Wasser eingegossen, dann nach mehrstündigem Stehen mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Das ausgeschiedene krystallinische Rohprodukt wird abgesaugt und in einer Schale mit 100 ccm warmem Methylalkohol verrieben, wobei die Verunreinigungen in Lösung gehen und das gewünschte Produkt ungelöst zurückbleibt. Nach nochmaligem Absaugen wird es in etwa 10 Tln. heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich stearin-ähnliche Massen aus, die aus mikroskopischen Nadelchen zusammengesetzt sind. Ausbeute 27 g oder 31.5 % der Theorie.

0.4135 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 3.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. —
0.5189 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 4.70 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$C_{63}H_{75}O_{30}N$ (1325.93). Ber. N 1.05. Gef. N 1.22, 1.29.

0.2182 g Sbst.: 0.4530 g CO_2 , 0.1118 g H_2O . — 0.2163 g Sbst.: 0.4490 g CO_2 , 0.1092 g H_2O .

Ber. C 57.05, H 5.70.
Gef. > 56.61, 56.60, > 5.73, 5.65.

Das Drehungsvermögen wurde in Chloroform-Lösung ermittelt.

0.9601 g Sbst. in Chloroform; Gesamtgewicht 22.9069 g, spez. Gew. 1.527, drehte Na-Licht bei 24° im 1-dm-Rohr um 2.88° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{24} = -45.00^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

0.8708 g Sbst. in Chloroform; Gesamtgewicht 22.8110 g, spez. Gew. 1.521, drehte Na-Licht bei 24° im 1 dm-Rohr um 2.62° nach links, mithin

$$[\alpha]_D^{24} = -45.13^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr zwischen 173—175°. Sie ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Benzol, Äthylacetat und verd. Säuren; löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, so gut wie unlöslich in Wasser.

Tri-o-oxybenzyl-amin-Chlorhydrat.

5 g Dodekaacetyl-trisalicinamin werden mit 50 ccm 5-proz. Salzsäure übergossen und unter Durchleiten von Kohlensäure im

Wasserbade erwärmt. Zunächst erscheint ein Öl auf dem Boden des Gefäßes, nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen ist klare Lösung eingetreten. Nach 3 Stdn. ist die Hydrolyse beendet, und dabei erscheint ein dunkel gefärbtes Harz in geringen Mengen. Um letzteres zu entfernen, wird die Flüssigkeit heiß filtriert. Die dunkle, auf dem Filter verbleibende Masse enthält noch ausnutzbare Mengen des Tri-*o*-oxybenzylamin-Chlorhydrates. Um diese zu gewinnen, wird der Filterrückstand mit wenig Alkohol ausgekocht, mit Wasser verdünnt, dann mit Tierkohle geklärt, filtriert und das Filtrat mit der ersten Mutterlauge vereinigt. Falls sich bei diesen Operationen schon eine Ausscheidung gebildet haben sollte, wird diese durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung gebracht und dann ruhig stehen gelassen. Dabei scheiden sich langsam kleine, derbe Nadeln aus, die langsam blumenartige Aggregate bilden. Ausbeute 0.6 g oder 43 % der Theorie. Eine zweite Darstellung aus 10 g Dodekaacetyl-trisalicinamin ergab 1.8 g des Chlorhydrates, entsprechend 64 % der Theorie.

0.1260 g Sbst.: 0.0448 g AgCl. — 0.0518 g Sbst.: 0.0182 g AgCl. — 0.1843 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 4.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. — 0.1955 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$C_{21}H_{22}O_3NCl$ (371.76). Ber. Cl 9.54, N 3.77.
Gef. » 8.80, 8.69, » 3.79, 3.65.

Die Substanz beginnt beim Erhitzen in der Capillare sich schon bei 110° zu zersetzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und in kalten, verd. Säuren; leicht löslich in den heißen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Alkalien; leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton; nahezu unlöslich in Benzol, Äther, Petroläther, Essigester und Chloroform. Sie läßt sich aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisieren.

Pentaacetyl-[salicin-methyl-amin].

Man suspendiert 100 g Tetraacetyl-salicinbromid in 300 ccm absol. Methylalkohol und versetzt mit 350 ccm absol. Methylalkohol, der 12.8 % Methylamin enthält. Das Reaktionsgemisch wird jetzt auf der Maschine geschüttelt, wobei unter gelinder Erwärmung innerhalb 2 Stdn. nahezu vollkommene Lösung eintritt. Nach 12-stündigem Stehen wird das Filtrat unter vermindertem Druck zur Sirupkonsistenz eingedampft, und da der Rückstand nicht krystallisiert, in die Acetylverbindung übergeführt. Deshalb wird der Sirup mit 350 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen, 60 g wasserfreies Natriumacetat zugefügt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird unter Umrühren in $2\frac{1}{2}$ kaltes Wasser ein-

gegossen, wobei ein Öl ausfällt. Letzteres wird nach einiger Zeit, besonders beim Reiben, fest und krystallinisch. Das Produkt wird abgeseugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 30 g. Zur Reinigung wird aus 250 ccm 50-proz. Methylalkohol umgelöst. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 50-proz. heißem Methylalkohol ist die Verbindung rein. Ausbeute 20.3 % der Theorie. Das essigsäure, wäßrige Filtrat enthält das Octaacetyl-[disalicin-methyl-amin].

0.4400 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 8.6) ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. —
0.7226 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 13.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$C_{24}H_{21}O_{11}N$ (509.38). Ber. N 2.75. Gef. N 2.79, 2.70.

0.2763 g Sbst.: 0.5708 g CO_2 , 0.1508 g H_2O .

Ber. C 56.51, H 6.26.

Gef. » 56.33, » 6.10.

Die optischen Bestimmungen wurden in Chloroform-Lösung ausgeführt.

1.0366 g Sbst.: Gesamtgewicht 23.1274 g, spez. Gew. 1.541; drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 23° um -2.66° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{23} = -38.49^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

0.9786 g Sbst.: Gesamtgewicht 23.0528 g, spez. Gew. 1.537; drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 23° um -2.44° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{23} = -37.40^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Ein drittes Präparat ergab folgende Zahlen: 0.7364 g Sbst.: Gesamtgewicht 22.6278 g, spez. Gew. 1.508, Drehung im 1-dm-Rohr bei 29° um -1.85° ; mithin

$$[\alpha]_D^{29} = -37.68^\circ \text{ (im Chloroform).}$$

Die Verbindung bildet derbe Täfelchen, die im Capillarrohr bei 165° schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in heißem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, leicht in kaltem Chloroform und ist sehr schwer löslich in Äther sowie in Wasser.

o-Oxybenzyl-methyl-amin-Chlorhydrat.

5 g Pentaacetyl-[salicin-methyl-amin] werden mit 50 ccm 5-proz. Salzsäure übergossen und unter Durchleiten von Kohlensäure 3 Stdn. im Wasserbade hydrolysiert. Nach beendeter Hydrolyse wird die Flüssigkeit filtriert, mit wenig Wasser verdünnt und unter ständigem Umrühren mit einer 50-proz. Phosphorwolframsäure-Lösung gefällt. Zunächst ist die Fällung rotbraun und harzig, beim Reiben mit dem Glasstab zerfällt sie aber in ein gelbes und gut filtrierbares Krystallpulver. Dieses wird abgeseugt und mit Wasser gewaschen, dann mit einem Überschuß von kaltem Barytwasser zerlegt und filtriert. Im Filtrat wird der Baryt mit verd. Schwefelsäure quantitativ entfernt, die wiederum filtrierte, nahezu farblose und schwach alka-

lisch reagierende Flüssigkeit mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure schwach angesäuert und unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft. Der schwach gelbliche Rückstand erstarrt erst nach einigem Stehen und tüchtigem Reiben zu einer Krystallmasse, die im Vakuum-Exsiccator weiter getrocknet werden kann. Ausbeute 0.76 g oder 44.6 % der Theorie. Zur Reinigung wird in wenig absol. Methylalkohol gelöst und mit trockenem Äther ausgefällt.

0.1150 g Sbst.: 0.0966 g AgCl. — 0.0712 g Sbst.: 0.0588 g AgCl. — 0.0952 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 5.5 ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure.

$C_8H_{12}ONCl$ (173.61). Ber. Cl 20.43, H 8.07.

Gef. » 20.78, » 8.25.

Die Verbindung bildet feine Nadeln, die in der Capillare bei 130° schmelzen. Sie ist spielend leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, nahezu unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther und Essigester.

Octaacetyl-[disalicin-methyl-amin] (IV.).

Die bei der Darstellung des Tetraacetyl-salicin-methyl-amins erhältliche, essigsauer-wäßrige Lösung, woraus das Pentaacetylsalicin-methyl-amin ausfällt, wird mit festem Natriumbicarbonat unter Röhren neutralisiert. Dabei fallen teils farblose, krystallinische, teils harzige, gelbe Massen aus. Ist die Lösung neutral, so geht die ganze Ausscheidung beim Reiben in eine feste, krystallinische Substanz über. Jetzt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Erhalten 60 g Rohprodukt. Zur Reinigung wird in der 10 fachen Menge heißen Acetons gelöst, wobei man 31 g analysenreines Produkt erhält. Die Ausbeute beträgt 35.4 % der Theorie.

0.5926 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 7.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. — 0.6171 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 7.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$C_{42}H_{52}O_{20}N$ (905.67). Ber. N 1.55. Gef. N 1.68, 1.75.

0.2970 g Sbst.: 0.6228 g CO_2 , 0.1605 g H_2O . — 0.2350 g Sbst.: 0.4915 g CO_2 , 0.1285 g H_2O .

Ber. C 57.13, H 5.91.

Gef. » 57.99, 57.03 » 6.04, 6.11.

Für die optischen Bestimmungen diente die Lösung in Chloroform.

0.9879 g Sbst.: Gesamtgewicht 22.7295 g, spez. Gew. 1.54, drehte Nalicht im 1-dm-Röhr bei 24° um -2.37° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{24} = -35.40^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

1.1933 g Sbst.: Gesamtgewicht 23.2929 g, spez. Gew. 1.552, drehte im 1-dm-Röhr bei 24° um -2.376° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{24} = -34.70^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

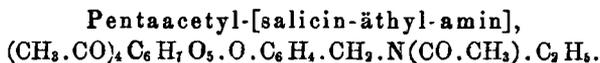
Präparate einer späteren Darstellung ergaben folgende Werte: 1.0154 g Sbst.: Gesamtgewicht 22.7350 g, spez. Gew. 1.516; Drehung im 1-dm-Rohr bei 31° — 2.28° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{31} = - 33.70^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

1.0131 g Sbst.: Gesamtgewicht 22.5731 g, spez. Gew. 1.505; Drehung im 1 dm-Rohr bei 31° — 2.28° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{31} = - 33.75^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Die Verbindung krystallisiert in schönen, farblosen Nadeln, die, in der Capillare erhitzt, zwischen 198—200° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform und in heißem Aceton, weniger in kaltem Aceton, heißem Alkohol und Benzol; schwer löslich in kaltem Alkohol, Essigester und Äther, so gut wie unlöslich in Petroläther und Wasser. Aus der Lösung in Chloroform fällt sie auf Ätherzusatz in schönen Krystallen aus.

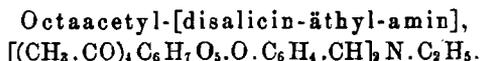


5 g Tetraacetyl-salicinbromid werden mit einer Lösung von 2.5 g Äthylamin in 22 ccm absol. Alkohol übergossen und auf der Maschine geschüttelt. Dabei geht das Tetraacetyl-salicinbromid unter geringer Erwärmung innerhalb 2 Stdn. nahezu vollständig in Lösung. Nach 12-stündigem Stehen wird das Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft. Der Rückstand wird mit 12 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und nach Zusatz von 3 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbade acetyliert. Das Reaktionsprodukt wird in 100 ccm Wasser gegossen, woraus ein dunkles Öl ausfällt. Dieses geht beim Reiben langsam in ein krystallinisches Produkt über, und die Mutterlauge enthält das tertiäre Octaacetyl-[disalicin-äthyl-amin]. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.7 g oder 13.8% der Theorie.

0.3402 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 6.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$\text{C}_{25} \text{H}_{43} \text{O}_{11} \text{N}$ (523.40). Ber. N 2.67. Gef. N 2.86.

Es bildet farblose Nadelchen, die bei 96—97° schmelzen. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Äthylacetat, ist schwer löslich in Äther, nahezu unlöslich in Petroläther und Wasser.



Das essigsäure, wäßrige Filtrat des Pentaacetyl-[salicin-äthylamins] wird mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert. Dabei fällt

ein farbloses, krystallinisches Produkt aus, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.9 g oder 20% der Theorie.

0.4180 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 5.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$C_{44}H_{55}O_{20}N$ (917.67). Ber. N 1.52. Gef. N 1.76.

Es bildet lange, farblose Nadeln, die bei 151—153° in der Capillare schmelzen. Leicht löslich in kaltem Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem, wenig löslich in heißem Äther; sehr schwer löslich in kaltem Äther und so gut wie unlöslich in Petroläther und Wasser.

Salicin-diäthyl-amin.

Man übergießt 5 g Tetraacetyl-salicinbromid mit 23 ccm absol. Alkohol, der 5 g Diäthylamin gelöst enthält, und schüttelt auf der Maschine. Der Bromkörper geht in Lösung, und das Salicin-diäthylamin scheidet sich dabei aus. Nach 12-stündigem Schütteln wird das Produkt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2 g oder 63.5% der Theorie. Die letzte Reinigung geschieht durch Umkrystallisieren aus heißem Petroläther, wobei etwa die vierfache Menge Lösungsmittel erforderlich ist.

0.2500 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 7.66 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. —

0.2500 » » » » » 7.50 » $\frac{1}{10}$ -n. »

$C_{17}H_{27}O_6N$ (341.82). Ber. N 4.11. Gef. N 4.29, 4.20.

Das Drehungsvermögen wurde in Chloroform-Lösung ermittelt.

0.6022 g Sbst.: Gesamtgewicht 21.1074 g, spez. Gew. 1.507 g, drehte Na-Licht bei 30° im 1-dm-Rohr um 1.12° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{80} = -26.05^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

0.6624 g Sbst.: Gesamtgewicht 22.5478 g, spez. Gew. 1.503 g, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 30° um 1.15° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{80} = -26.05^\circ.$$

Die Substanz bildet farblose Nadelchen aus Petroläther, die im Capillarrohr zwischen 102—103° schmelzen. Sie sind sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther; leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem; leicht löslich in heißem, wenig löslich in kaltem Petroläther, nahezu unlöslich in Wasser. Der Geschmack ist sehr bitter.

Tetraacetyl-[salicin-methyl-phenyl-amin]
(Tetraacetyl-Salicin-N-monomethylanilin).

10 g Tetraacetyl-salicinbromid werden mit einer methylalkoholischen N-Monomethyl-anilin-Lösung übergossen, die in

100 ccm des wasserfreien Lösungsmittels 5 g *N*-Monomethyl-anilin enthält, und 2 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch krystallinisch durch die Ausscheidung langer Nadeln. Diese werden abgesaugt und aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 8 g oder 76% der Theorie.

0.4013 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure —
0.2957 » » » » » » 5.55 » $\frac{1}{10}$ -n. »

$C_{22}H_{23}O_{10}N$ (543.41). Ber. N 2.58. Gef. N 2.60, 2.68.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform.

0.9708 g Sbst.: Gesamtgewicht 22.8286 g, spez. Gew. 1.522 g, drehte Na-Licht bei 30° im 1-dm-Rohr um -1.28° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{30} = -19.78^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

1.0874 g Sbst.: Gesamtgewicht 22.9473 g, spez. Gew. 1.529 g, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 30° um -1.44° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{30} = -19.86^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Lange, farblose Nadeln, die im Capillarrohr bei 140—141° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Äthylacetat, schwerer in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol, in kaltem Äther und kaltem Petroläther und noch weniger in Wasser.

Salicin-methyl-phenyl-amin (Salicin-*N*-monomethylanilin).

10 g Tetraacetylsalicin-methyl-phenyl-amin werden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler in 100 ccm Methylalkohol gelöst und langsam 100 ccm Ammoniak zugesetzt. Nach halbstündigem Erwärmen setzt man 500 ccm heißen Wassers zu, kocht noch eine halbe Stunde, filtriert heiß und läßt zuletzt unter Eiskühlung krystallisieren. Dabei scheidet sich das Salicin-methyl-phenyl-amin in kleinen Krystallen aus. Diese werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 5 g oder 70.2% der Theorie.

0.1229 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 3.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. —
0.2400 » » » » » » 6.4 » $\frac{1}{10}$ -n.

$C_{20}H_{25}O_6N$ (375.31). Ber. N 3.73. Gef. N 3.77, 3.80.

Die optische Bestimmung wurde in Aceton-Lösung ermittelt.

0.7162 g Sbst.: Gesamtgewicht 12.5312 g, spez. Gew. 0.8354 g, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 30.5° um -1.73° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{30.5} = -36.23^\circ \text{ (in Aceton).}$$

Tetraacetyl-[salicin-trimethyl-ammoniumbromid] (V.).

100 g Tetraacetyl-salicinbromid werden mit 166 ccm absol. Alkohol übergossen, dann 166 ccm einer 20-proz. absol.-alkohö-

lischen Lösung von Trimethylamin zugefügt und auf der Maschine geschüttelt. Unter schwacher Erwärmung geht der Bromkörper in Lösung. Man läßt noch 12 Stdn. stehen, dann wird die Flüssigkeit unter vermindertem Druck eingengt. Wenn bei der Konzentrierung der Lösung am Rande der Flüssigkeitsoberfläche sich Krystalle auszuscheiden beginnen, so unterbricht man das weitere Einengen. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallkuchen. Man erwärmt jetzt den Destillierkolben langsam auf dem Wasserbade, um die Masse wieder zum Schmelzen zu bringen, gießt den Inhalt in einen Erlenmeyer-Kolben und läßt ruhig stehen. Dabei scheiden sich sehr schöne, farblose Nadeln aus. Ist die Krystallisation beendet, so werden die Krystalle mit 1 Vol. trockenem Äther durchgerührt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Mutterlauge gibt nach nochmaligem Einengen unter vermindertem Druck eine zweite und dritte Krystallisation. Gesamtausbeute 109 g. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck über Phosphorpenoxyd beim Siedepunkt des Acetons reduziert sich diese Menge auf 102 g oder 91,5% der Theorie.

0.3340 g Sbst.: 0.1084 g AgBr. — 0.3408 g Sbst.: 0.1105 g AgBr. —
 0.4984 g Sbst. verbrauchten nach Kjeldahl 8.90 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. —
 0.7219 g " " " " 12.35 " $\frac{1}{10}$ -n. "
 $C_{24}H_{34}O_{10}NBr$ (576.32). Ber. Br 13.87, N 2.42.
 Gef. " 13.81, 13.80, " 2.54, 2.44.

Für die optischen Bestimmungen diente eine wäßrige Lösung.

1.0288 g Sbst.: Gesamtgewicht 16.0086 g, spez. Gew. 1.067 g, drehte Na-Licht im 1-dm-Rohr bei 26° um -2.90° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{26} = -42.28^\circ \text{ (in Wasser).}$$

1.0232 g Sbst.: Gesamtgewicht 16.0296 g, spez. Gew. 1.068 g, drehte Na-Licht im 1 dm-Rohr bei 26° um -2.89° nach links; mithin

$$[\alpha]_D^{26} = -42.37^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Die Substanz bildet farblose Nadeln. In wasserfreiem Zustande beginnt sie bei 65° zu sintern und ist bei 68° vollkommen geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, nahezu unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Schmeckt sehr bitter.

o-Oxybenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid.

10 g Tetraacetyl-[salicin-trimethyl-ammoniumbromid] werden in 100 ccm 5-proz. Salzsäure gelöst und unter Durchleiten von Kohlensäure 3 Stdn. hydrolysiert. Jetzt wird mit Wasser verdünnt und mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Der gelbe Niederschlag wird ab-

gesaugt und mit Wasser gewaschen, dann mit einem Überschuß von kaltem Barytwasser zerlegt. Im Filtrat wird der Baryt quantitativ gefällt und die filtrierte Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure angesäuert, dann unter vermindertem Druck zum Sirup eingeeengt. Der Rückstand erstarrt beim Reiben krystallinisch. Es ist zweckmäßig, den Sirup möglichst durch wiederholtes Eindämpfen unter vermindertem Druck mit Alkohol zu entwässern, dann den Rückstand in absol. Methylalkohol zu lösen und mit wasserfreiem Äther zu versetzen, wobei das Salz krystallisiert ausfällt. Ausbeute 2,5 g oder 66% der Theorie.

Die Krystalle enthalten lufttrocken 1 Mol. Wasser, das bei 100° unter vermindertem Druck entweicht.

0.2676 g Sbst. verloren bei 100° und 15 mm Druck 0.0216 g H₂O.

C₁₀H₁₆ONCl + H₂O (219.66). Ber. H₂O 8.19. Gef. H₂O 8.06.

0.2302 g Sbst.: 0.1478 g AgCl, — 0.1788 g Sbst.: 0.1146 g AgCl. —
0.1626 g Sbst. verbraucht nach Kjeldahl 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. —
0.1505 „ „ „ „ „ 6.8 „ $\frac{1}{10}$ -n. „

C₁₀H₁₆ONCl + H₂O (219.66). Ber. Cl 16.14, N 6.38.

Gef. » 15.89, 15.86, » 6.32, 6.38.

Die wasserfreie Substanz gab bei der Halogen-Bestimmung folgende Zahlen:

0.1210 g Sbst.: 0.0842 g AgCl.

C₁₀H₁₆ONCl (201.65). Ber. Cl 17.58. Gef. Cl 17.22.

Feine Nadelchen. Das wasserhaltige Präparat schmilzt bei 96° in seinem Krystallwasser; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, etwas schwerer in Aceton, nahezu unlöslich in Benzol, Essigester, Petroläther und Chloroform.

123. Géza Zemplén und Alex Hoffmann: Über Salicinrhodanid und Disalicindisulfid.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 24. Februar 1922.)

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ zeigte der eine von uns, daß sich das schön krystallisierende Tetraacetyl-salicinbromid für die Synthese von mancherlei neuen Glykosiden mit basischen Atomgruppen in der Seitenkette eignet. Dasselbe Ausgangsmaterial haben wir benutzt, um das Salicinrhodanid darzustellen. Die Tetraacetylverbindung desselben erhält man leicht nach einer Methode,

¹⁾ Géza Zemplén und Alfons Kunz, B. 55, 979 [1922].