

Nach dem Ausziehen mit verd. heißer Salzsäure löst sich der Rückstand in heißem Sprit größtenteils (etwa 3 g dunkles Harz bleiben zurück) mit intensiv rein roter Farbe; daraus wird durch wäßrige Salzsäure ein Rosindulin zu 5 g gefällt, das durch Wiederholung dieser Behandlung und Krystallisieren aus Alkohol ein dunkelrotes Pulver liefert. Dieses ist in heißem Wasser nur spurenweise, in Sprit mit gelbstichig roter Farbe gut löslich, die auf Zusatz von etwas Salzsäure leuchtend rot wird. Konz. Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, die beim Erhitzen tief grün wird.

Abgesehen von dem unbedeutlichen Farbenunterschied in der Sprit-Lösung, gleicht dieses Produkt dem vorausbeschriebenen Rosindulin so sehr, daß es gleichfalls in diese Farbstoffgruppe eingereiht werden darf. Rechnet man den Oxydationswert von 1 Mol. N_2H_4 beim Übergang in $2NH_4Cl$ gleich 1 Sauerstoff, so folgt hier für $\frac{1}{10}O$ die Ausbeute von 8 g Rosindulinsalz, während theoretisch 13 g zu berechnen sind.

Bei dem empfindlicheren α -Naphthylamin wirkt demnach das Hydrazinsalz etwa doppelt so ausgiebig oxydierend als beim Anilinsalz.

Schluß: Aus I, II, III folgt, daß die Bildung von Benzol- und Naphthalin-Indulinen aus Anilin und α -Naphthylamin sowohl mit typischen Oxydationsmitteln, wie einfachsten Falles mit dem Sauerstoff selbst, erfolgt, als auch mit Stickstoffverbindungen, die man gemeinhin zu den starken und stärksten Reduktionsmitteln zählt, wie Hydroxylamin, Phenyl-hydroxylamin, Hydrazobenzol, Phenyl-hydrazin, Hydrazin, indem diese von der freien Energie der Ammoniumsals-Bildung gezwungen werden, aus dem Anilin und α -Naphthylamin Wasserstoff zu entnehmen, wodurch diese oxydiert und zur Indulin-Bildung befähigt werden.

191. Adolf Sonn, Ernst Hotes und Horst Sieg: Synthetische Versuche in der Imidazol-Gruppe.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 24. April 1924.)

Für eine Synthese von Pilocarpin und ähnlichen Verbindungen hoffen wir als Imidazol-Komponente das aus Dimethyloxamid und Phosphor-pentachlorid leicht zugängliche *N*-Methyl-chlor-imidazol (I)¹⁾ verwenden zu können. Wie Windaus²⁾ gezeigt hat, reagiert 4(5)-Methyl-imidazol beim Erhitzen mit Formaldehyd unter Bildung von Methyl-imidazolyl-carbinol (II); lagerte sich Formaldehyd an *N*-Methyl-chlor-imidazol (I) auch in Stellung 5 an, so hätte man damit ein für Synthesen sehr brauchbares Ausgangsmaterial. Der Versuch ergab nun, daß das *N*-Methyl-chlor-imidazol beim Erhitzen mit Formaldehyd zwar glatt ein Carbinol lieferte, die Carbinolgruppe aber in Stellung 2 eingetreten war (III)³⁾. Dies Ergebnis wurde durch direkten Vergleich des aus Verbindung III durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, sowie durch Re-

¹⁾ Die Stellung des Cl-Atoms in 4 ist nach J. Sarasin, *Helv.* 6, 372 [1923], sehr wahrscheinlich.

²⁾ *B.* 42, 758 [1909].

³⁾ Im Hinblick auf den gleichen Versuch von J. Sarasin, *Helv.* 6, 277 [1923], sei erwähnt, daß Hr. Hotes die Verbindungen III und IV im Sommer-Semester 1921 darstellte (vergl. Hotes, Dissertat., Königsberg i. Pr. 1921); die weiteren Versuche sind vom Winter-Semester 1921 ab von Hrn. Sieg ausgeführt worden (vergl. Sieg, Dissertat., Königsberg i. Pr. 1923).

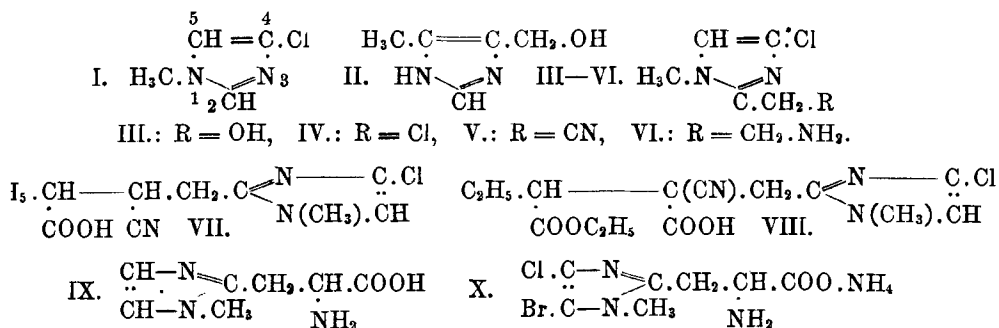
duktion des Chlorids IV erhaltenen 1,2-Dimethylimidazols mit einer reinen Probe, die durch Methylieren von 2-Methylimidazol dargestellt wurde, sichergestellt. Wie wir weiter fanden, nimmt auch das 1-Methylimidazol Formaldehyd hauptsächlich in Stellung 2 auf.

Mit dem 1-Methyl-2-chlormethyl-4-chlorimidazol (IV) haben wir eine Reihe von Umsetzungen vorgenommen. Es wurde mit Methylamin, Dimethylamin, Anilin und *p*-Phenetidin in Reaktion gebracht. Die mit Cyankalium erhaltene Verbindung V lieferte bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nur eine ziemlich geringe Ausbeute an dem Amin VI. Da sich das Chlor in diesen Verbindungen mit Hilfe von katalytisch erregtem Wasserstoff eliminieren läßt, wie wir festgestellt haben, wären die chlor-freien Amine auch leicht darzustellen.

Wir haben weiter die Chlormethylverbindung IV mit der Natriumverbindung des α -Cyan- β -äthyl-bernsteinsäure-esters kondensiert, nachdem sich gezeigt hatte, daß sie in alkohol. Lösung mit dem Natriumsalz des Butan- α, α, β -tricarbonsäureesters nicht in Reaktion trat, sondern nur das 1-Methyl-2-äthoxymethyl-4-chlorimidazol lieferte. Wir erhielten aus dem Kondensationsprodukt die Verbindung VII, sowie einen sauren Ester, dem wahrscheinlich Formel VIII zukommt.

Die letzte Versuchsreihe hatte die Darstellung einer Verbindung IX, die mit Methylhistidin isomer ist, zum Ziele. Die analog der Histidin-Synthese von Pyman versuchte Kondensation der Chlormethylverbindung IV mit der Natriumverbindung des Chlor-malonesters hatte keinen Erfolg; dabei bildete sich auch nur 1-Methyl-2-äthoxymethyl-4-chlorimidazol. Wir setzten deshalb das Chlorid IV mit Natrium-malonester um und bromierten das entstandene ölige Produkt ohne weitere Reinigung. Der Bromverbrauch deutete darauf hin, daß Brom auch in den Kern eingetreten war. Nach dem Verseifen durch Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure und dem Abspalten von Kohlensäure wurde durch Behandeln mit konz. Ammoniak auch eine Verbindung erhalten, deren Analyse auf eine Verbindung der Formel X stimmende Werte lieferte. Eine Dehalogenierung konnte aus Materialmangel nicht mehr ausgeführt werden.

Erwähnt sei noch, daß wir versuchten, in Analogie mit der Darstellung von 1-Methyl-4-chlorimidazol aus Dimethyloxamid und Phosphorpentabromid die entsprechende Bromverbindung darzustellen. Es bildete sich jedoch ein 1-Methylimidazol mit 2 Br-Atomen im Kern. Formaldehyd reagierte mit dieser Verbindung nicht.



Beschreibung der Versuche.**1-Methyl-2-oxymethyl-4-chlor-imidazol (III).**

10 g 1-Methyl-chlor-imidazol⁴⁾ (Sdp. 205°) werden mit 25 g Formalin (ca. 35%) 8 Stdn. im Einschlußrohr auf 130—140° erhitzt. Den farblosen Inhalt des Rohres dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand ist eine weiße Krystallmasse (etwa 10 g), deren Schmp. bei 112—114° liegt. Aus Benzol oder einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man lange, farblose Nadeln oder Tafeln, die bei 120° (unkorr.) schmelzen (Hotes)⁵⁾. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in kaltem Ligroin und Äther, leichter in heißem.

0.1792 g Sbst.: 0.2706 g CO₂, 0.079 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 25.5 ccm N (24°, 762 mm, über 33-proz. KOH). — 0.1725 g Sbst.: 0.1695 g AgCl.

C₅H₇ON₂Cl (146.46).

Ber. C 40.96, H 4.79, N 19.12, Cl 24.21. Gef. C 41.18, H 4.93, N 19.07, Cl 24.31.

Das Pikrat erhielt man aus der alkohol. Lösung auf Zusatz von alkohol. Pikrinsäure-Lösung.

0.1493 g Sbst.: 23.4 ccm N (16°, 765 mm, über 50-proz. KOH). — 0.1882 g Sbst.: 0.0721 g AgCl.

C₁₁H₁₀O₈N₅Cl (375.59). Ber. N 18.66, Cl 9.33. Gef. N 18.63, Cl 9.47.

Aus Alkohol krystallisiert es in rosettenförmig angeordneten, dünnen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 150—151° (unkorr.).

Das salzsaure Salz krystallisiert aus heißem Alkohol in Form von Nadeln, die bei 162° (unkorr.) schmelzen.

0.1532 g Sbst.: 8.45 ccm ⁿ/₁₀-AgNO₃.

C₅H₇ON₂Cl, HCl (182.9). Ber. Cl 19.38. Gef. Cl 19.53.

Die Quecksilberchlorid-Doppelverbindung scheidet sich aus der alkohol. Lösung der Base auf Zusatz von Sublimatlösung nach einiger Zeit in wasserhellen Prismen ab. Aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 161—162°.

0.2242, 0.2000 g Sbst. (lufttrocken): 0.1057, 0.0946 g Hg.

C₅H₇ON₂Cl, HgCl₂ (417.96). Ber. Hg 47.75. Gef. Hg 47.15, 47.30.

Benzoessäure-ester: Zu 2 g Carbinol gibt man unter Umschütteln 2 g Benzoylchlorid. Unter Erwärmen entsteht eine feste Masse. Die wäßrige Lösung schüttelt man mit Äther aus und übersättigt mit Ammoniak. Die ölige Abscheidung wird beim Schütteln fest. Zur Analyse wurde 2-mal aus heißem Ligroin (Sdp. 70—90°) umkrystallisiert. Der Ester schießt daraus in langen, weißen Nadeln in Büschelform an. Der Schmelzpunkt liegt bei 75° (unkorr.).

0.1411 g Sbst. (lufttrocken): 13.5 ccm N (25°, 760 mm, über 33-proz. KOH).

C₁₂H₁₁O₂N₂Cl (250.46). Ber. N 11.16. Gef. N 10.76.

Das Pikrat bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadeln vom Schmp. 167° (unkorr.).

1-Methyl-2-chlormethyl-4-chlor-imidazol (IV).

Zu 15 g der Oxymethylbase (III), die mit wenig trockenem Benzol überschichtet ist, gibt man allmählich unter Rühren und Kühlen 12 g Thionylchlorid. Falls die Reaktion zu lebhaft wird, setzt man noch etwas Benzol hinzu. Nach beendeter Reaktion, an der Schichtenbildung erkennbar, destilliert man Benzol und überschüssiges Thionylchlorid unter vermindertem Druck ab. Das zurückbleibende rötlich gefärbte, dicke Öl erstarrt zu einer krümligen, gelben Masse. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus wenig

⁴⁾ Wallach, A. 214, 307.

⁵⁾ Hr. Sieg fand als Schmelzpunkt des Rohprodukts etwa 110° und konnte ihn durch 2-maliges Umkrystallisieren nur auf 116—117° bringen.

absol. Alkohol krystallisiert dieses Chlorhydrat in farblosen Prismen, welche den Schmp. 167—168° zeigen.

0.1763 g Sbst.: 0.3755 g AgCl. — $C_5H_6N_2Cl, HCl$ (201.38). Ber. Cl 52.80. Gef. Cl 52.69.

Die freie Base ließ sich nicht in krystallisierter Form gewinnen.

Das aus alkohol. Lösung gefällte Pikrat schmolz bei 156—157°. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die Chlormethylgruppe hydrolysiert; eine Mischprobe mit dem Pikrat der Oxymethylbase (III) zeigte keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

1.2-Dimethyl-4-chlor-imidazol.

Eine Lösung von 2 g salzsaurer Chlormethylverbindung IV in 20 g Eisessig erhitzt man mit 2 g Zinkstaub. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs nimmt man die harzige Masse in Wasser auf und scheidet mit konz. Natronlauge die freie Base als gelbes Öl ab.

Das Pikrat krystallisiert aus Wasser in gelben Nadeln, die bei 175—176° (unkorr.) schmelzen.

0.179 g Sbst.: 0.0700 g AgCl. — Ber. Cl 9.86. Gef. Cl 9.64.

Durch Reduktion nach Busch wurde 1.2-Dimethyl-imidazol erhalten.

Das Pikrat, aus verd. Alkohol gelbe Prismen vom Schmp. 178—170°, wurde analysiert.

0.1422 g Sbst.: 26.3 ccm N (18°, 762 mm, über 33-proz. KOH).

Ber. N 21.54. Gef. N 21.32.

Auch das aus 1-Methyl-imidazol durch Erhitzen mit Formalin dargestellte 1-Methyl-2-oxymethyl-imidazol wurde über die mit Thionylchlorid erhaltene Chlormethylverbindung zum 1.2-Dimethyl-imidazol reduziert.

1-Methyl-2-oxymethyl-imidazol.

Durch katalytische Reduktion von 1-Methyl-2-oxymethyl-4-chlor-imidazol nach Busch.

Pikrat: Aus Essigester gelbe Nadelchen vom Schmp. 136—137° (unkorr.).

0.1519 g Sbst.: 25.9 ccm N (16°, 774 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{11}H_{11}O_8N_5$ (341). Ber. N 20.53. Gef. N 20.62.

1-Methyl-2-äthoxymethyl-4-chlor-imidazol.

Man setzt 1-Methyl-2-chlormethyl-4-chlor-imidazol in alkohol. Lösung mit Na-Alkoholat um. Die freie Base ist ein leichtbewegliches, hellgelbes Öl.

Das Pikrat zeigte nach 2-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol (Nadelchen) den Schmp. 101—102°.

0.1313 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 757 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{13}H_{14}O_8N_5Cl$ (413.68). Ber. N 16.93. Gef. N 17.27.

1-Methyl-2-methylaminomethyl-4-chlor-imidazol.

Man läßt eine Lösung von 1 g 1-Methyl-2-chlormethyl-4-chlor-imidazol in 10 ccm absol. Alkohol langsam zu 6 g einer eisgekühlten Methylamin-Lösung (40-proz.) zutropfen.

Das Pikrat schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 178°.

0.1603 g Sbst.: 0.2084 g CO_2 , 0.0382 g H_2O .

$C_{12}H_{13}O_7N_6Cl$ (388.68). Ber. C 35.42, H 2.70. Gef. C 35.42, H 2.67.

1-Methyl-2-dimethylaminomethyl-4-chlor-imidazol.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus absol. Alkohol in feinen, weißen Nadeln, die nach vorheriger Sinterung bei 198° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Beim Trocknen bei 100° zersetzte es sich allmählich.

1-Methyl-2-anilinomethyl-4-chlor-imidazol.

Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt es bei 125—126° (unkorr.). Das Pikrat krystallisiert aus verd. Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 170—171° (unkorr.).

0.1231 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 758 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{17}H_{15}O_7N_6Cl$ (450.73). Ber. N 18.65. Gef. N 18.44.

1-Methyl-2-*p*-äthoxyanilinomethyl-4-chlorimidazol.

Es krystallisiert aus verd. Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 114–115° (unkorr.).

0.1491 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 761 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{13}H_{16}ON_3Cl$ (265.5). Ber. N 15.82. Gef. N 15.60.

1-Methyl-2-cyanmethyl-4-chlorimidazol (V).

Zu einer Lösung von 5 g 1-Methyl-chlormethyl-4-chlorimidazol in 60 ccm absol. Alkohol tropft man unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 14.4 g Kaliumcyanid in 15 ccm Wasser im Verlaufe $\frac{1}{2}$ Stde. Aus der nach dem Eindampfen (im Vakuum) zurückbleibenden braunen, krümeligen Masse löst man die Base mit kochendem Essigester heraus. Die aus Benzol gut krystallisierende Verbindung wurde nicht ganz rein erhalten; beim Erhitzen im Capillarrohr begann sie bei 110° zu sintern, war aber erst bei 128° klar geschmolzen.

0.1512 g Sbst.: 33.3 ccm N (16°, 762 mm, über 33-proz. KOH).

$C_6H_6N_3Cl$ (155.56). Ber. N 27.02. Gef. N 25.61.

Der Schmelzpunkt des Pikrats lag bei 177–178° (unkorr.).

0.1515 g Sbst.: 28.3 ccm N (20°, 759 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{12}H_9O_7N_6Cl$ (384.65). Ber. N 21.85. Gef. N 21.89.

1-Methyl-2-aminoäthyl-4-chlorimidazol (VI).

Zur Reduktion läßt man eine alkohol. Lösung von Verbindung V auf in Scheiben geschnittenen Natrium auftropfen.

Das Pikrat scheidet sich aus Wasser in goldgelben Nadeln aus; sie schmelzen nach vorherigem Sintern bei 176° (unkorr.).

0.1433 g Sbst.: 26.5 ccm N (18°, 762 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{12}H_{13}O_7N_6Cl$ (388.68). Ber. N 21.63. Gef. N 21.31.

1-Methyl-2-[β -cyan- γ -carboxy-*n*-amyl]-4-chlorimidazol (VII).

Zu der Natriumverbindung aus 46 g α -Cyan- β -äthyl-bernsteinsäure-ester und einer Lösung von 4.6 g Natrium in 70 ccm absol. Alkohol gibt man eine Lösung von 20.1 g 1-Methyl-2-chlormethyl-4-chlorimidazol in 120 ccm Alkohol und erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach beendeter Reaktion destilliert man den Alkohol ab, nimmt in verd. Salzsäure auf und extrahiert den nicht verbrauchten Ester mit Äther. Auf Zusatz von Soda scheidet sich das Kondensationsprodukt als rotbraunes Öl (24 g) ab. Es konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden; auch das Pikrat blieb ölig. Zur Verseifung wurden 17 g des Öls mit 100 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck wurde der halbste Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Die aus dem Filtrat ausgeschiedenen Krystalle, das Chlorhydrat der Verbindung VII, wurden aus Alkohol unter Benützung von Tierkohle umkrystallisiert. Die farblosen, flachen Täfelchen färben sich von 242° an dunkler und zersetzen sich bei 250° unter Blasenbildung.

0.1572 g Sbst.: 19.1 ccm N (18°, 763 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{11}H_{14}O_2N_3Cl, HCl$ (292.13). Ber. N 14.38. Gef. N 14.03.

Als das ölige Kondensationsprodukt (s. o.) mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft wurde, hinterblieb eine braune, schaumige Masse, die beim Stehen im Vakuum-Exsiccator z. T. krystallinisch erstarrte. Durch

Behandlung mit heißem Alkohol konnte man daraus ein Chlorhydrat extrahieren, das sich bei längerem Stehen im Eisschrank als krystallinisch-körniger Niederschlag abschied. Bei vorsichtigem Zusatz von $\frac{1}{10}$ -Natronlauge zu der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates fiel ein weißer, flockiger Körper aus, der sich in kochendem Wasser nur schwer löste und daraus in glänzenden Schüppchen krystallisierte. Der Schmp. lag bei 128°. Die Lösung des Ammoniumsalzes gab mit Zinksulfat und Silbernitrat weiße Fällungen, mit Quecksilberchlorid einen gelblichweißen und mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag. Die Zusammensetzung entsprach einem sauren Ester, dem wahrscheinlich Formel VIII zukommt.

0.1329 g Sbst.: 14.65 ccm N (17°, 762 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{14}H_{18}O_4N_3Cl$ (327.7). Ber. N 12.82. Gef. N 12.76.

Das Pikrat fiel aus konz. alkohol. Lösung als feinkrystallinischer Niederschlag aus. Es schmolz nach vorherigem Sintern bei 163—164°.

0.1471 g Sbst.: 19.0 ccm N (17°, 758 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{20}H_{21}O_{11}N_6Cl$ (556.78). Ber. N 15.10. Gef. N 14.87.

Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure wurde Verbindung VIII in das Chlorhydrat der Verbindung VII übergeführt.

3.27 mg Sbst.: 0.417 ccm N. (20°, 571 mm, über 50-proz. KOH).

$C_{11}H_{14}O_2N_3Cl, HCl$ (292.13). Ber. N 14.38. Gef. N 14.68.

Ammoniumsalz des

β-[1-Methyl-4-chlor-5-brom-imidazolyl-2]-α-alanins (X).

Das Kondensationsprodukt aus 1-Methyl-2-chlormethyl-4-chlor-imidazol mit Natrium-malonester war ein dunkelgelbes Öl. Auch dessen rotgelbes Pikrat blieb ölig. Bei der Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung trat auch in den Kern Brom ein. Die Bromverbindung wurde durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D. = 1.78) durch Erwärmen auf 140—160° im Einschlußrohr verseift und die Dicarbonsäure nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck zur Abspaltung von Kohlensäure im Ölbad auf 140—160° erhitzt. Die gebromte Monocarbonsäure wurde zwar krystallinisch — aus Alkohol Nadelchen vom Zers.-Pkt. 200° —, aber nicht einheitlich erhalten (ber. N 8.09; gef. N 9.29). 1.2 g dieser Bromverbindung wurden in 10 ccm einer unter Eiskühlung gesättigten Ammoniaklösung 12 Stdn. im Einschlußrohr auf 50—55° erwärmt. Nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck blieb ein Öl zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Der Krystallbrei wurde auf Ton gestrichen, in wäßriger Lösung mit Tierkohle gekocht und das nur noch schwach gelbliche Filtrat nach dem Einengen auf ca. 15 ccm stark abgekühlt. Es schieden sich gut ausgebildete, etwas gelbliche Nadeln ab. Sie schmolzen nach vorherigem Sintern bei 205—206° (unkorr.). Mit Natronlauge entwickelte die Substanz Ammoniak.

4.17 mg Sbst.: 0.693 ccm N (17°, 757 mm, über 50-proz. KOH).

$C_7H_{12}O_2N_4ClBr$ (299.52). Ber. N 18.71. Gef. N 19.11.

Das Pikrat der Aminosäure bildete nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol ein feinkrystallinisches Pulver. Schmp. 231°.

0.0631 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 760 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{13}H_{12}O_9N_6ClBr$ (434.62). Ber. N 19.34. Gef. N 19.84.

1-Methyl-dibrom-imidazol.

Man erwärmt 7 g Dimethyl-oxamid mit 50 g Phosphorpentabromid vorsichtig bis zur Verflüssigung. Das entstandene Phosphoroxybromid wird durch Zusatz von Eisstückchen langsam zersetzt, die Base mit Kalilauge

in Freiheit gesetzt und in Chloroform aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein braunes Öl, das beim Erkalten zum größten Teil krystallinisch erstarrt (3 g). Aus Petroläther erhält man farblose Nadeln, die bei 78—79° schmelzen.

Das Pikrat schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 146°. 0.1785 g Subst.: 0.1425 g AgBr. — $C_{10}H_7O_7N_5Br_2$ (468.99). Ber. Br 34.08. Gef. Br 33.97.

192. Adolf Sonn und Bruno Scheffler: Über Flechtenstoffe, IV.: Synthese des Divarins.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 24. April 1924.)

Im letzten Heft des »Journals für praktische Chemie« beschreibt F. Mauthner¹⁾ eine neue Synthese des *m, m'*-Dimethoxyphenyl-äthylketons (I). Er hat *m, m'*-Dimethoxy-benzoesäure-methylester nach der Claisenschen Methode mit essigsäurem Äthyl durch Natrium kondensiert und den mit Na-Alkoholat und Jodmethyl erhaltenen α -*m, m'*-Dimethoxybenzoyl-propionsäure-ester mit verd. Schwefelsäure erhitzt. Den aus diesem Keton durch Reduktion nach der Methode von Clemmensen leicht zu gewinnenden 5-*n*-Propyl-resorcindimethyläther (II) haben wir zu der gleichen Zeit²⁾ dargestellt, indem wir den α -*m, m'*-Dimethoxybenzoyl-propionsäure-ester in einer Reaktion der Ketonspaltung unterwarfen und nach Clemmensen reduzierten.

Weiter haben wir diesen Äther auf einem Wege erhalten, der noch bequemer ist. In den über 270° siedenden Fraktionen des Buchenholzteers³⁾ sind Methyläther — Mono- und Dimethyläther — des 5-*n*-Propyl-pyrogallols vorhanden⁴⁾, die sich leicht in Form der Kaliumverbindungen isolieren lassen. Wir haben die Kaliumsalze mit Dimethylsulfat erhitzt und aus dem so gewonnenen 5-*n*-Propyl-pyrogallol-trimethyläther (III) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol die mittelständige Methoxygruppe eliminiert. Bei der Entalkylierung des Dimethyläthers mit Jodwasserstoffsäure erhielten wir Krystalle vom Schmp. 42—43°, die nach allen Eigenschaften mit dem von Hesse⁵⁾ beschriebenen Divarin (aus *Evernia divaricata*), dem also die Formel IV zukommt, identisch waren.

Auch Myristicin (V) konnten wir in Divarin überführen. Thoms⁶⁾ hat gezeigt, daß bei der Behandlung von Isomyristicin mit Natrium- und Alkohol teilweise die Methylendioxygruppe aufgespalten und ein 3-Propyl-5-methoxyphenol gebildet wird. Wir unterwarfen das über Natrium destillierte Myristicin, wovon uns die Firma Schimmel & Co. in dankenswerter Weise eine Probe überlassen hatte, direkt der Einwirkung von Natrium und Alkohol und entalkylierten das beim Verdünnen mit Wasser

1) J. pr. [2] 107, 103 [1924].

2) Diese Arbeit war Ende des Sommer-Semesters 1923 abgeschlossen

3) Der Buchenholzteer wurde uns von der Holzverkohlungs-Industrie A.-G. in Konstanz zur Verfügung gestellt; wir sagen dafür auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

4) vergl. Pastrovich, Über Reichenbachs Pikamar, M. 4, 182 [1883]

5) J. pr. [2] 83, 39 [1911]. 6) Thoms, B. 36, 3449 [1903].