

Natrium auf *p*-Dibrom-benzol erhielten. Zweifellos stellen diese Produkte, die ebenso wie diejenigen der genannten Autoren erst im Verlauf der Reinigung (Umfällung aus Benzol mit Alkohol, Auskochen mit Eisessig) ihre Löslichkeit in Äther einbüßten, Gemenge aus verschiedenen Dibrom-polyphenylenen (mit Ketten aus über 10 Phenylen-Gliedern) dar⁷⁾.

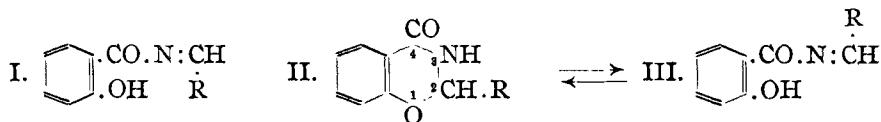
122. V. Moucka und C. Rögl:

Über die Kondensation von Salicylsäure-amid und aliphatischen Aldehyden mit verzweigter Kohlenstoffkette.

[Aus d. Pharmakognost. Institut d. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 27. Februar 1926.)

A. W. Titherley¹⁾, Keane und Nicholls²⁾ untersuchten die Kondensation von Salicylsäure-amid mit aromatischen Aldehyden, während W. Hicks³⁾ Acetaldehyd verwendete. Je nach den Versuchsbedingungen, unter denen diese Reaktion eintritt, erhält man zwei Produkte, die isomer sind. Bei dem einen bleibt nach diesen Autoren die vom Salicylamid herrührende OH-Gruppe unversehrt (I), während sie bei der anderen Verbindung (II) die Entstehung eines heterocyclischen Produktes, und zwar eines Metoxazon-Derivates annehmen. Aus dieser Verbindung ließ sich ein drittes Isomeres (III) gewinnen, das sich von I besonders durch die leichte Überführbarkeit in das Metoxazon (II) unterschied, was auf eine verschiedene Gruppierung des Aldehydrestes am Stickstoff bei I und III deutet. Die Verbindung I faßte man wegen ihrer bedeutend größeren Beständigkeit als *anti*-, die Verbindung III dagegen auf Grund ihrer Umwandlungsfähigkeit in das Metoxazon (II) als *syn*-Alkyliden-salicylamid auf.



Es sollte nun versucht werden, Verbindungen von Salicylsäure-amid und aliphatischen Aldehyden mit verzweigter Kohlenstoffkette darzustellen, da bisher außer Acetaldehyd nur aromatische Aldehyde in dieser Richtung untersucht wurden. Wir entschieden uns für den Isobutyraldehyd und den Isovaleraldehyd⁴⁾ als einfachste Vertreter dieser Gruppe. Das Ausgangsmaterial wurde aus den entsprechenden Alkoholen durch Oxydation dargestellt. Der auf diese Weise erhaltene Isovaleraldehyd ist bekanntlich ein bisher untrennbares Gemisch von Isopropyl-acetaldehyd und dem isomeren aktiven Methyl-äthyl-acetaldehyd. Bei unserem Produkt war $[\alpha]_D^{18} = 0.82^0$. Die Kondensationsprodukte verhielten sich wie einfache Verbindungen. Den bei der Einwirkung der Aldehyde auf Salicylsäure-amid in Gegenwart von Salzsäure gewonnenen Verbindungen schreiben wir wegen ihres Verhaltens die Formeln II ($\text{R} = \text{CH}[\text{CH}_3]_2$ bzw. $\text{CH}_2.\text{CH}[\text{CH}_3]_2$) zu.

⁷⁾ vergl. auch Fuchs und Metz1, B. 55, 738 [1922].

¹⁾ Soc. 91, 1419 [1907]; C. 1907, II 1340.

²⁾ Soc. 91, 264 [1907]; C. 1907, II 1340.

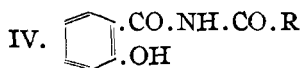
³⁾ Soc. 97, 1032 [1910]; C. 1910, II 321.

⁴⁾ Beilstein, Handbuch der Organ. Chemie, 4. Aufl., I, 681—682.

Da beide mit Eisenchlorid keine Phenol-Reaktion gaben und in wäßrigen Alkalien vollständig unlöslich waren, kann angenommen werden, daß sie keinen Phenol-Charakter besitzen, bzw. daß die Hydroxylgruppe des Salicylsäure-amids an der Reaktion teilgenommen hat.

Die Metoxazon-Derivate II ($R = \text{CH}[\text{CH}_3]_2$ und $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{CH}_3]_2$) konnten wir mit Pyridin und konz. Alkalien in die *syn*-Derivate des Isobutylyden- bzw. Isovaleral-salicylamids (Formel III, $R = \text{CH}[\text{CH}_3]_2$ und $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{CH}_3]_2$) überführen, die sich durch Löslichkeit in Alkalien und positive Phenol-Reaktion von den Metoxazonen unterscheiden. Beim stärkeren Erhitzen oder beim Schmelzen gingen beide *syn*-Verbindungen offenbar durch intramolekulare Umlagerung wieder in die Metoxazone über.

Die Metoxazone nahmen, mit Chromtrioxyd oxydiert, je ein Sauerstoffatom auf und gingen unter Aufspaltung des Oxazon-Ringes vermutlich über ein Zwischenprodukt in die *N*-Derivate des Isobutyryl-salicylamids bzw. Isovaleryl-salicylamids (IV) über.



Diese Acyl-salicylamide wurden auch auf anderem Wege erhalten und zwar durch direkte Einwirkung von Isobutyryl- bzw. Isovalerylchlorid auf Salicylsäure-amid. Es scheinen hierbei nicht sofort die freien *N*-Acyllderivate zu entstehen, sondern zunächst Chlorhydratverbindungen derselben, da die Reaktionsprodukte vor dem Einbringen in Wasser in absol. Äther unlöslich sind, wie die meisten Chlorhydrate organischer Verbindungen. Das freie *N*-Isobutyryl- bzw. *N*-Isovaleryl-salicylamid ist in Äther ziemlich leicht löslich. Der Misch-Schmelzpunkt der auf beide Arten dargestellten *N*-Acyl-salicylamide bestätigte die Annahme der Identität.

Beim *N*-Isovaleryl-salicylamid ist der Reaktionsverlauf völlig analog. Durch Erhitzen von Salicylsäure-amid mit den Aldehyden im Einschlußrohr mit und ohne Natriumacetat erhielten wir das *anti*-Isobutylyden-salicylamid (I, $R = \text{CH}[\text{CH}_3]_2$), sowie das *anti*-Isovaleral-salicylamid (I, $R = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{CH}_3]_2$), amorphe Produkte, die starke Phenol-Reaktion gaben, sich jedoch nicht in die Metoxazone überführen ließen.

Alle genannten Verbindungen konnten, außer den *anti*-Derivaten, kristallisiert erhalten und durch Erhitzen mit verdünnten, wäßrigen Alkalien durchwegs wieder in ihre Komponenten zerlegt werden.

Beschreibung der Versuche.

2-Isopropyl-1.3-benzometoxazin-4-on, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (II, $R = \text{CH}[\text{CH}_3]_2$).

40 g (1 Mol.) feingepulvertes Salicylsäure-amid und 60 g (etwa 3 Mol.) Isobutyraldehyd werden so lange mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt, bis das Gemisch in eine homogene Masse übergegangen ist. Dann erhitzt man auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung 1 Stde. auf $65-70^\circ$ und bringt hierauf die zähe Flüssigkeit in Eiswasser, in dem sie zu einer weißen, festen Masse erstarrt. Durch öfteres Behandeln mit 5-proz. kalter Natronlauge wird das nicht in Reaktion getretene Salicylsäure-amid entfernt. Das gewaschene Produkt läßt man bei etwa 60° trocknen, löst es dann in wenig Chloroform unter Erwärmen auf und versetzt mit dem 5-6-fachen Volumen Petroläther. Nach 24 Stdn. wird der ausgeschiedene kristallinische Niederschlag filtriert, abgepreßt und etwa 3-4-mal mit Petroläther ge-

waschen. Schließlich krystallisiert man aus 80-proz. Alkohol einige Male um. Man erhält Nadeln vom Schmp. 105.5—106.5° in einer Ausbeute von etwa 48 g, die leicht löslich in konz. Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, heißem Äther, Eisessig und Pyridin sind, dagegen schwerlöslich in kaltem Äther, heißem Wasser, heißem Petroläther und 80-proz. Alkohol, endlich unlöslich in kaltem Wasser, kaltem Petroläther und in wäßrigen Alkalien. Eine alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Verfärbung. Durch längeres Kochen mit 10-proz. Natronlauge wird die Verbindung in Salicylsäure-amid und Isobutyraldehyd zerlegt. Bei zu langem Kochen oder bei Verwendung stärkerer Lauge entsteht, wie bei allen ähnlichen Versuchen, Salicylsäure und Ammoniak. Je stärker die Lauge ist, um so mehr verharzt der freigewordene Aldehyd.

0.1761 g Sbst.: 0.4455 g CO₂, 0.1087 g H₂O. — 0.2037 g Sbst.: 12.9 ccm N (trocken, 15°, 745 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.07, H 6.85, N 7.33. Gef. C 69.02, H 6.91, N 7.36.

0.0173 g Sbst. in 0.1770 g Campher: Δ 20°.

Ber. Mol.-Gew. 191.17. Gef. Mol.-Gew. 195.5.

2-Isobutyl-1.3-benzometoxazin-4-on

C₁₂H₁₅O₂N (II, R = CH₂.CH[CH₃]₂).

In ein Gemisch von gleichen Teilen Salicylamid und frisch destilliertem Isovaleraldehyd (Sdp. 90—94°) wird trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Da der Aldehyd sonst stark verharzt, soll die Temperatur 70° nicht übersteigen. Die dunkelbraune, zähflüssige Masse wird nun auf einem Wasserbade unter Rückflußkühlung 1/2 Stde. auf 50—60° erhitzt. Man gießt die noch warme Reaktionsmasse in kaltes Wasser, worin sie nach einiger Zeit zu einem braunen Körper erstarrt, der abgesaugt und mit Petroläther so lange verrieben wird, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Durch mehrmaliges Behandeln mit 10-proz. Natronlauge entfernt man das unverändert gebliebene Salicylsäure-amid und erhält nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol prismatische Nadeln vom Schmp. 99—99.5° in einer Ausbeute von 70—75% d. Th., berechnet auf das angewandte Salicylsäure-amid. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäure-anhydrid, Benzol, Chloroform und Pyridin; weniger leicht löslich in kaltem Äther und sehr schwer löslich in heißem Petroläther und heißem Wasser, endlich unlöslich in kaltem Petroläther, kaltem Wasser und wäßrigen Alkalien. Mit Eisenchlorid gibt er keine Phenol-Reaktion. Mit verd. Alkalien erhitzt, zerfällt er in seine Komponenten.

0.1488 g Sbst.: 0.3828 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.2165 g Sbst.: 12.7 ccm N (trocken, 16°, 751 mm).

C₁₂H₁₅O₂N. Ber. C 70.21, H 7.37, N 6.83. Gef. C 70.19, H 7.39, N 6.85.

0.0122 g Sbst. in 0.2003 g Campher: Δ 12°.

Ber. Mol.-Gew. 205.19. Gef. Mol.-Gew. 203.0.

syn-Isobutyliden-salicylamid (III, R = CH[CH₃]₂).

15 g 2-Isopropyl-1.3-benzometoxazin-4-on werden in 60 ccm reinem Pyridin gelöst und 60 ccm 50-proz. Natronlauge hinzugefügt. Man läßt 3 Tage unter häufigem Schütteln stehen, verdünnt hierauf mit Wasser auf mindestens 3 Liter und säuert mit 2-n. Salzsäure langsam an. Den ausgefallenen amorphen Niederschlag saugt man nach längerem Stehen ab und wäscht ihn mit Wasser. Nach dem Trocknen über CaCl₂ löst man die Sub-

stanz in etwa 80—100 ccm konz. Alkohol unter Erwärmen auf und läßt langsam erkalten. Die erst nach längerer Zeit sich abscheidenden feinen Nadelchen sind nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein; sie schmelzen zwischen 152° und 160°. Daß trotz wiederholten Umkrystallisierens ein konstanter Schmelzpunkt nicht zu erzielen ist, dürfte seinen Grund darin haben, daß die *syn*-Derivate schon knapp vor dem Schmelzen durch intramolekulare Umlagerung in die Metoxazone übergehen. Das *syn*-Isobutyliden-salicylamid ist leichtlöslich in Chloroform und Pyridin; weniger löslich in absol. Alkohol, Eisessig und heißem Äther; schwerer löslich in 10-proz. wäßrigen Alkalien; schwer löslich in kaltem Äther, Benzol und konz. Alkohol; unlöslich in Petroläther und Wasser. Mit FeCl₃ gibt die Verbindung intensive Rotfärbung. Beim Erhitzen mit verd. Alkalien findet Zerlegung in die Komponenten statt.

0.1851 g Sbst.: 0.4682 g CO₂, 0.1138 g H₂O. — 0.2178 g Sbst.: 14.1 ccm N (trocken, 19°, 744 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.07, H 6.85, N 7.33. Gef. C 69.01, H 6.88, N 7.41.

Wegen der Unbeständigkeit gegen höhere Temperaturen versagte die Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast. — Molekulargewicht des *syn*-Isobutyliden-salicylamids nach Beckmann. 0.2404 g Sbst. in 56.1167 g Bromoform: Δ 0.105°.

Ber. Mol.-Gew. 191.17 × 3 = 573.51. Gef. Mol.-Gew. 587.5.

Umwandlung des *syn*-Isobutyliden-salicylamids in das 2-Isopropyl-1.3-benzometoxazon.

10 g *syn*-Isobutyliden-salicylamid werden auf dem Paraffinbade geschmolzen und ungefähr 10 Min. auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit kalter 15-proz. Kalilauge so lange behandelt, bis eine alkoholische Probe des Rückstandes mit Eisenchlorid keine Färbung mehr zeigt. Nach abwechselndem Behandeln mit Wasser, verd. Salzsäure und wieder Wasser wird mehrmals aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 105—106°. Mit FeCl₃ keine Phenol-Reaktion. Die Eigenschaften, wie Löslichkeit usw., stimmten mit denen des durch direkte Kondensation von Salicylsäure-amid mit Isobutyraldehyd erhaltenen Produkts überein. Misch-Schmelzpunkt 106°.

syn-Isovaleral-salicylamid (III, R = CH₂.CH[CH₃]₂).

15 g 2-Isobutyl-1.3-benzometoxazin-4-on, 60 ccm reines Pyridin und 40 ccm 60-proz. Kalilauge werden unter oftmaligem Umschütteln 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Flüssigkeit nimmt nach und nach eine intensive Gelbfärbung an, die nach etwa 8 Tagen ins Braune übergeht. Man verdünnt auf 3 Liter und filtriert von etwaigen Verunreinigungen ab. Das Filtrat wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, der weiße, amorphe Körper abfiltriert und gewaschen. Das Lösen in Kalilauge und Fällen mit Schwefelsäure wird wiederholt. Man löst dann mehrmals in warmem 95-proz. Alkohol auf und läßt sehr langsam erkalten. Das Produkt besteht aus feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 153—159°. Die Ausbeute beträgt 8 g. Mit Eisenchlorid gibt es eine tiefviolette Färbung. Das krystallinische Produkt löst sich in den üblichen Lösungsmitteln bedeutend schwerer als die frisch gefällte amorphe Substanz, die Salzsäure aus alkalischer Lösung niederschlägt. Die krystallinische Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Bromoform und Pyridin; weniger leicht löslich in Eisessig und heißem 95-proz. Alkohol; schwer löslich in kaltem Benzol; sehr schwer löslich in kaltem Äther; unlöslich in Wasser und Petroläther. Mit 5-proz. NaOH

längere Zeit erhitzt, zerfällt sie in Salicylsäure-amid und Isovaleraldehyd. Schon beim Schmelzen, insbesondere bei Gegenwart von Natriumacetat, lagert sich die Verbindung in das 2-Isobutyl-1.3-benzometoxazin-4-on um, das in der gleichen Weise, wie beim *syn*-Isobutyliden-salicylamid, erhalten wird.

0.1551 g Sbst.: 0.3995 g CO₂, 0.1017 g H₂O. — 0.1715 g Sbst.: 10.1 ccm N (trocken, 15°, 744 mm).

C₁₂H₁₆O₂N. Ber. C 70.21, H 7.37, N 6.83. Gef. C 70.26, H 7.34, N 6.86.

0.2306 g Sbst. in 56.1180 g Bromoform: Δ 0.095°.

Ber. Mol.-Gew. 205.19 × 3 = 615.57. Gef. Mol.-Gew. 622.9.

anti-Isobutyliden-salicylamid (I, R = CH[CH₃]₂).

Ein Gemisch von 10 g Isobutyraldehyd, 10 g Salicylsäure-amid und 7 g geschmolzenem Natriumacetat wird im Einschlußrohr etwa 5 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Das homogene, feste Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst und die Lösung mit ca. 200 ccm 15-proz. Natronlauge geschüttelt. Man säuert die auf 2 Liter verdünnte alkalische Lösung mit verdünnter HCl vorsichtig an und saugt den ausfallenden flockigen Niederschlag nach 1 Stde. ab. Das Auflösen der Substanz in Natronlauge und das Fällen mit Salzsäure wird nochmals wiederholt und der Körper bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit warmem Wasser gewaschen, wodurch auch nicht in Reaktion getretenes Salicylsäure-amid entfernt wird. Man trocknet über CaCl₂, löst in wenig Äther, filtriert und versetzt mit dem 4–5-fachen Volumen Petroläther. Die Menge der nach wiederholtem Lösen in Äther und darauffolgendem Fällen mit Petroläther erhaltenen Substanz beträgt etwa 2 g. Die Substanz stellt ein amorphes Pulver dar, das bei 145–160° schmilzt. Mit Eisenchlorid erhält man intensive Rotfärbung. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Pyridin; weniger löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Alkalien; unlöslich in Wasser und Petroläther. Mit verd. Alkalien erhitzt, zerfällt sie in ihre Komponenten.

0.1691 g Sbst.: 0.4204 g CO₂, 0.1070 g H₂O. — 0.2105 g Sbst.: 13.3 ccm N (trocken, 23°, 751.5 mm).

C₁₁H₁₃O₂N (191.17). Ber. C 69.07, H 6.85, N 7.33. Gef. C 67.82, H 7.08, N 7.21.

anti-Isovaleral-salicylamid (I, R = CH₂.CH[CH₃]₂).

10 g Salicylsäure-amid und 20 g frisch destillierter Isovaleraldehyd (Sdp. 90–94°) werden 12 Stdn. im Rohr auf 140–160° erhitzt. Die rotbraun gefärbte und zähflüssige Masse löst man in möglichst wenig Äther, erschöpft die ätherische Lösung mit 10-proz. Natronlauge und verdünnt die alkalische Lösung mit dem 10-fachen Volumen Wasser. Dann säuert man mit verd. Salzsäure sehr langsam an. Nach einigen Stunden wird die amorphe Fällung abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Nach Lösen der Substanz in einer eben hinreichenden Menge von warmem Chloroform versetzt man bei 0° unter ständigem Rühren mit dem 6-fachen Volumen Petroläther. Man erhält einen amorphen Körper, der nach 8-maligem Lösen in Chloroform und darauffolgendem Fällen mit Petroläther bei 120° erweicht und bei etwa 130° durchschmilzt. Mit FeCl₃ gibt er rotviolette Färbung. Die Ausbeute beträgt 4.5 g. Beim Erhitzen mit Alkalien erfolgt ein Zerfall in die Komponenten. Er ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol, Äther und Pyridin; schwerer löslich in Benzol; unlöslich in Wasser und Petroläther.

In 10-proz. kalter Natronlauge ist die Substanz weniger leicht löslich. Beim Erwärmen bzw. Schmelzen erweist sich der Körper als sehr beständig.

Der Körper dürfte noch mit teilweise verharztem Aldehyd verunreinigt gewesen sein.

0.1532 g Sbst.: 0.3988 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — 0.1821 g Sbst.: 10.6 ccm N (trocken, 23°, 753 mm).

C₁₃H₁₆O₃N (205.19). Ber. C 70.21, H 7.37, N 6.83. Gef. C 71.02, H 7.56, N 6.65.

Weitere Versuche in dieser Richtung wurden auch bei Gegenwart von Natriumacetat durchgeführt, doch konnte das *anti*-Derivat weder in bedeutend besserer Ausbeute, noch wesentlich reiner erhalten werden.

N-Isobutyryl-salicylamid (IV, R = CH[CH₃]₂).

a) Durch Oxydation des 2-Isopropyl-1.3-benzometoxazin-4-ons.

3 g 2-Isopropyl-1.3-benzometaxazon werden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. In die gelb gefärbte Flüssigkeit läßt man eine Lösung von 6 g Chromtrioxyd in 60 ccm Eisessig tropfenweise unter häufigem Umschwenken einfließen, wobei die Temperatur 30° nicht übersteigen soll. Nach etwa 1 Stde. gießt man in dünnem Strahle in viel Eiswasser. 2 Stdn. später scheiden sich feine Krystallnadeln aus, die abgesaugt und mit Wasser so lange gewaschen werden, bis das Filtrat farblos ist und nicht mehr sauer reagiert. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol. Schmp. 110—111°. Mit Eisenchlorid erhält man tiefviolette Färbung.

0.1989 g Sbst.: 0.4658 g CO₂, 0.1113 g H₂O. — 0.1983 g Sbst.: 11.7 ccm N (trocken, 20°, 753 mm).

C₁₁H₁₃O₃N (207.16). Ber. C 63.74, H 6.32, N 6.76. Gef. C 63.89, H 6.26, N 6.81.

b) Aus Salicylsäure-amid und Isobutyrylchlorid.

20 g feingepulvertes Salicylsäure-amid und 40 g frisch destilliertes Isobutyrylchlorid werden auf dem lebhaft siedenden Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach etwa 1/2—1 Stde. wird das Reaktionsgemisch homogen, nach weiterem Erhitzen scheidet sich eine weiße, feste Masse aus. Diese wird noch warm in kaltes Wasser gebracht, worin sich unter Zersetzung ein lichtgelbes Öl ausscheidet, das nach einiger Zeit zu einer festen, weißen Substanz erstarrt. Nach dem Absaugen und Waschen reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol. Schmp. 110—111°. Misch-Schmelzpunkt der beiden auf verschiedenem Wege dargestellten *N*-Isobutyryl-salicylamide: 110—111°. Mit alkohol. Eisenchlorid-Lösung gibt der Körper Phenol-Reaktion. Ausbeute 17 g. Die Substanz ist leicht löslich in 95-proz. Alkohol, Aceton, Eisessig, heißem Äther, Benzol, Chloroform und Pyridin; weniger löslich in kaltem Äther; schwer löslich in heißem Wasser; unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther. In wäßrigen Alkalien ist sie sehr leicht löslich.

0.1875 g Sbst.: 0.4368 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — 0.2251 g Sbst.: 13.3 ccm N (trocken, 16°, 748 mm).

C₁₁H₁₃O₃N. Ber. C 63.74, H 6.32, N 6.76. Gef. C 63.82, H 6.36, N 6.87.

0.0183 g Sbst. in 0.2159 g Campher: Δ 16.5°.

Ber. Mol.-Gew. 207.16. Gef. Mol.-Gew. 205.5.

N-Isovaleryl-salicylamid (IV, R = CH₂.CH[CH₃]₂).

a) Durch Oxydation des 2-Isobutyl-1.3-benzometoxazin-4-ons.

5 g 2-Isobutyl-1.3-benzometoxazin-4-on werden in 80 g konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und eine Lösung von 10 g CrO₃

in 10 ccm Eisessig tropfenweise derart eingetragen, daß die Temperatur 25° nicht übersteigt. Nach etwa 1 Stde. gießt man die dunkelgrüne Reaktionsmasse langsam in kaltes Wasser. Nach 2 Stdn. wird der ausgeschiedene, flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol gereinigt. Man erhält prismatische Nadeln vom Schmp. 126–126.5°. Mit Eisenchlorid entsteht Rotfärbung. Der Körper ist leicht löslich in konz. Alkohol, Aceton und Chloroform; weniger leicht löslich in kaltem Äther; unlöslich in konz. Alkohol, Aceton und Chloroform; weniger leicht löslich in kaltem Äther; unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther. Sehr leicht löst er sich in wäßrigen Alkalien.

0.1873 g Sbst.: 0.4472 g CO₂, 0.1148 g H₂O. — 0.2458 g Sbst.: 13.6 ccm N (trocken, 16°, 743 mm).

C₁₂H₁₆O₃N. Ber. C 65.13, H 6.83, N 6.33. Gef. C 65.14, H 6.86, N 6.39.

0.0126 g Sbst. in 0.1357 g Campher: Δ 17°.

Ber. Mol.-Gew. 221.19. Gef. Mol.-Gew. 218.5.

b) Aus Salicylsäure-amid und Isovalerylchlorid.

15 g (1 Mol.) Salicylsäure-amid und 30 g (etwa 2 Mol.) frisch destilliertes Isovalerylchlorid (Sdp. 112–114°) werden auf dem Wasserbade 2 Stdn. erhitzt. Das Säure-amid geht hierbei langsam in Lösung, bis schließlich der Kolbeninhalt homogen wird und dann plötzlich zu einem festen, von Verunreinigungen gelblichen bis dunkelbraunen Körper erstarrt. Dieser wird in Eiswasser gebracht, in dem sich zunächst ein Öl abscheidet, das allmählich wieder feste Konsistenz annimmt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser krystallisiert man schließlich wiederholt aus 60-proz. Alkohol um. Prismatische Nadeln vom Schmp. 126–126.5°. Ausbeute 11 g. Die alkohol. Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, gibt Rotfärbung. Misch-Schmelzpunkt der beiden auf verschiedene Art dargestellten *N*-Isovaleryl-salicylamide: 126°. Die übrigen Eigenschaften stimmen ebenfalls überein.

0.2390 g Sbst.: 0.5711 g CO₂, 0.1459 g H₂O. — 0.2114 g Sbst.: 11.6 ccm N (trocken, 17°, 753 mm).

C₁₂H₁₆O₃N (221.19). Ber. C 65.13, H 6.83, N 6.33. Gef. C 65.19, H 6.83, N 6.40.

0.0178 g Sbst. in 0.2048 g Campher: Δ 16°.

Ber. Mol.-Gew. 221.19. Gef. Mol.-Gew. 217.3.

123. S. W. Lebedew und M. Platonow: Über Monothio- und Dithio-triacetaldehyde.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Militärmedizin. Akademie Leningrad.]
(Eingegangen am 8. Februar 1926.)

Bei der Polymerisation von Acetaldehyd in einer stark sauren Lösung in Gegenwart von Schwefelwasserstoff bilden sich, wie schon bekannt, zwei trimere Formen: der α- und der β-Trithioacetaldehyd. Sie verhalten sich zueinander wie *cis-trans*-Isomere; das α-Isomere entspricht augenscheinlich dem Metaldehyd und das β-Isomere dem Paraldehyd. Diese Beziehungen finden sich in den Arbeiten von Klinger¹⁾, Marckwald²⁾, Baumann und Fromm³⁾ aufgeklärt.

Klinger äußerte die Meinung, daß die Reaktion in mehreren Phasen verlaufe, wobei er für das erste Produkt der Reaktion die ausgeschiedene

¹⁾ B. 11, 1023 [1878].

²⁾ B. 19, 1831 [1886].

³⁾ B. 22, 2600 [1889].