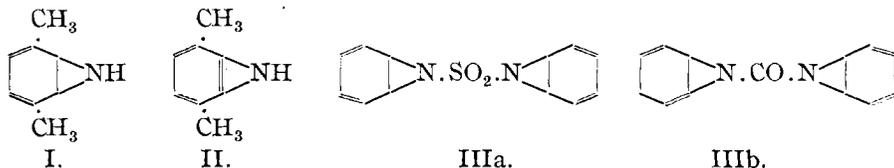


303. A. Bertho, Th. Curtius und F. Schmidt:  
Die Einwirkung von Sulfurylazid auf *p*-Cymol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. Juni 1927.)

Vor einiger Zeit haben die obengenannten Forscher<sup>1)</sup> an dieser Stelle über die eigenartigen Umwandlungen berichtet, die der Benzolring durch die beiden symm. Diazide  $N_3 \cdot SO_2 \cdot N_3$  und  $N_3 \cdot CO \cdot N_3$  erleidet. Während aber Carbonylazid alle zur Verwendung gelangenden Kohlenwasserstoffe in allerdings nur geringem Ausmaße in die entsprechenden Pyridine umwandelte, zeigte Sulfurylazid gegenüber Benzol einerseits und *p*-Xylol andererseits ein verschiedenes Verhalten. Aus Benzol entsteht Pyridin, aus *p*-Xylol bilden sich jedoch drei basische und ein indifferenten Körper, die alle dem Analysen-Ergebnis nach aus keiner so tief greifenden Umwandlung wie es die Pyridinring-Bildung darstellt, hervorgegangen sein konnten. Vielmehr mußte mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit für die beiden in der Hauptsache vorliegenden flüssigen, pyridin-artigen Basen von der Formel  $C_8H_{11}N$  und  $C_8H_9N$  eine Siebenring-Struktur in Erwägung gezogen werden, entsprechend den Formeln I und II. Hierfür sprachen u. a. die Analogien bei der Bildung des Nor-caradien-carbonsäureesters und die Leichtigkeit der Ammoniak-Abspaltung bei Behandlung der beiden Basen mit Salzsäure.



Diese theoretisch nicht unwichtigen Verhältnisse — es würde sich in einem Falle um das erste in *ortho*-Stellung durch Stickstoff verknüpfte Benzolderivat handeln — bedürfen auf jeden Fall in verschiedener Hinsicht einer Klärung. Aus diesem Grund wurde zunächst in analoger Weise die Einwirkung von  $SO_2N_6$  auf *p*-Cymol untersucht. Es gelangte ebenso wie in den anderen Fällen eine Lösung des Azids in dem absolut basen-freien Kohlenwasserstoff zur Verwendung, die in kleineren orientierenden Vorversuchen im Bombenrohr, zu den Hauptversuchen jedoch im Autoklaven im Verlauf von einigen Stunden auf Temperaturen von  $170-180^\circ$  gebracht wurde. Hierbei wurde ein schließlich vollständiger Zerfall des Azids bewerkstelligt, der sich im manometrisch bestimmbar Gasdruck äußerte. Das Autoklavengas selbst besteht aus Stickstoff und Schwefeldioxyd. Nach

<sup>1)</sup> Literatur-Angaben: B. 59, 565 [1926].

der Interpretation von Bertho kann sowohl die Pyridin- als auch die Siebenring-Bildung, wie sie beide in den oben erwähnten Fällen beobachtet wurden, über intermediäre Anlagerungsprodukte von der Art, wie sie von F. Schmidt erstmals bei der Einwirkung von  $\text{SO}_2\text{N}_6$  auf *p*-Xylol diskutiert wurden, hergeleitet werden (IIIa und b). Diese beiden durch Anlagerung der beiden Azidreste  $>\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}<$  und  $>\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}<$  an je zwei Benzolkerne entstandenen hypothetischen Produkte zerfallen annahmsweise unter Abspaltung von  $\text{SO}_2$  oder  $\text{CO}$  in zwei Reste  $\text{C}_6\text{H}_4 >\text{N}-$ , die entweder wechselseitig Wasserstoff austauschen (Siebenring-Bildung) oder sich einer Umwandlung in das Pyridin-Gefüge zugänglich zeigen. Mit  $\text{SO}_2\text{N}_6$  und *p*-Cymol als *para*-substituiertem Benzol war ein ähnliches Ergebnis wie mit  $\text{SO}_2\text{N}_6$  und *p*-Xylol, also Siebenring-Bildung, zu erwarten. Wider Erwarten ergab sich bei der Aufarbeitung des ebenfalls zur Hauptsache aus verharzten Körpern bestehenden Reaktionsproduktes in wiederholten Versuchen, daß im wesentlichen an basischen Körpern eine pyridin-artig riechende, flüssige, nicht acylierbare Base von der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$  entstanden war, die beim Eindampfen mit Salzsäure niemals Ammoniak abspaltete. Sie wurde in Form ihres bei  $146^\circ$  schmelzenden Pikrates eingehend gereinigt und analysiert. Eine Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast ergab auf das Pikrat stimmende Werte<sup>2)</sup>. Über das sorgfältig mehrmals umkrystallisierte pikrinsaure Salz wurde ein Chlorplatinat vom Schmp.  $163-164^\circ$  unt. Zers. gewonnen, sowie zwecks Acetylierung eine geringe Menge der freien Base selbst in allerdings nicht gereinigter Form hergestellt. Die Acetylierung verlief erwartetermaßen negativ. Als Nebenprodukt erschien einmal in geringer Menge ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, schwach aromatisch riechender indifferenten Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NCl}$  und dem Schmp.  $79^\circ$  infolge geringen Chlorgehaltes der Azidlösung. Eine Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung entsprach etwa der einfachen Formel. Seine Konstitution ist noch nicht ermittelt. Er erscheint jedoch kaum als Homologes zu dem indifferenten Körper aus  $\text{SO}_2\text{N}_6$  und *p*-Xylol. Bei der Verarbeitung von mehreren Reaktionsprodukten konnte aus der ersten Krystallisiermutterlauge des Pikrates  $146^\circ$  ein Pikrat  $149^\circ$  in sehr geringer Menge gewonnen werden. Seine Analyse läßt keinerlei bestimmte Schlüsse zu. Zweifellos ist jedoch ein Siebenring auszuschließen. Die dem Pikrat  $149^\circ$  zugrunde liegende Base riecht ebenfalls pyridin-artig.

Die in der Hauptsache vorliegende Base  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$  stellt bei dem Fehlen jeder anderen Erklärungsmöglichkeit wahrscheinlich 2-Methyl-5-isopropyl- oder 5-Methyl-2-isopropyl-pyridin dar. Da das aus Carbonylazid und *p*-Xylol erhaltene Isopropyl-methyl-pyridin verschieden vom eben beschriebenen ist, wären die beiden Basen, die sich auch im Geruch sehr wenig unterscheiden, als diejenigen zwei einzig möglichen Methyl-isopropyl-pyridine zu bezeichnen, deren beide Alkylgruppen in *p*-Stellung zueinander stehen.

Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten des Sulfurylazids gegenüber *p*-Xylol und *p*-Cymol als zwei *p*-substituierten Kohlenwasserstoffen ist höchstens im Hinblick auf die Symmetrie des *p*-Xylol-Moleküls und die Asymmetrie des *p*-Cymol-Moleküls zu geben. Sie kann allerdings im Falle der Einwirkung von Carbonylazid auf eben dieselben beiden Kohlenwasserstoffe, wo nur Pyridine erhalten werden, nicht genügen.

<sup>2)</sup> Nach W. S. Ssadikow und A. K. Michailow, Biochem. Ztschr. **150**, 369 [1924], sind Pyridin- und Kollidin-Pikrat der Rastschen Methode zugänglich.

In einer weiteren Untersuchung soll die Acylierbarkeit der sog. „Siebenring-Basen“ geprüft werden, um eine Entscheidung zwischen Siebenring-Struktur oder einer von F. Schmidt angedeuteten Möglichkeit des Vorliegens von Pyridinen mit ungesättigten aliphatischen Seitenketten zu treffen.

### Beschreibung der Versuche.

Eine Lösung von Sulfurylazid, die man nach den Angaben von F. Schmidt<sup>3)</sup> aus 20 g frisch destilliertem Sulfurylchlorid, 40 g technischem Natriumazid und 200 ccm *p*-Cymol dargestellt hatte — das *p*-Cymol war durch Destillation und wiederholtes Ausschütteln mit konz. Salzsäure und Wasser sorgfältig gereinigt worden — wurden in einen 1750 ccm fassenden, innen emaillierten Autoklaven gebracht. Es ist notwendig, technisches, nicht umkrystallisiertes Natriumazid zu verwenden, da sich reines mit Chloriden allgemein nur schlecht umsetzt. Nach 1–2-tägigem Stehen des Sulfurylchlorid-Natriumazid-Gemisches übergießt man mit ca. 50 ccm *p*-Cymol, erhitzt zum völligen Umsatz kurze Zeit auf dem Wasserbad und verdünnt auf 200 ccm. Die Lösung ist praktisch chlor-frei. Der mit der vom Salzurückstand durch Filtrieren befreiten Lösung beschickte Autoklav wird unter langsamem Anwärmen bis auf 180° im ganzen 6 Stdn. erhitzt. Druck 5–6 Atm. Nach dem Abkühlen läßt man das Gas abblasen, hebert das tiefbraune Reaktionsprodukt heraus und filtriert von Verharzungsprodukten (7.4 g) ab, die im übrigen in der Hauptsache am Boden des Autoklaven-Gefäßes sitzen. Die tiefbraune Cymol-Lösung wird mit reiner konz. Salzsäure und Wasser eingemalt ausgeschüttelt, der so gewonnene Extrakt alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destilliert. Dem Humus werden in ähnlicher Weise die basischen Körper entzogen, oder er wird mit dem Extrakt gemeinsam verarbeitet. Die wasser-freien Äther-Extrakte der Destillate werden mit absol.-ätherischer Pikrinsäure gefällt oder aber mit Salzsäure im Vakuum eingedunstet. Man erhält in letzterem Fall zur weiteren Verarbeitung ca. 2.6 g eines sehr stark durch Salmiak verunreinigten Chlorhydrats. Die Pikrinsäure-Äther-Fällungen werden zweckmäßig eingengt und liefern sowohl aus Extrakt wie aus Humus ein nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 146° schmelzendes Pikrat (A). Prismatische Krystalle. Die Mutterlaugen der ersten Krystallisation ergaben, als das Reaktionsergebnis aus drei Versuchen (50 g Chlorid und 100 g Natriumazid) gemeinsam aufgearbeitet wurde, in sehr geringer Menge Blättchen eines bei 149° schmelzenden Pikrats (B). Seine Analyse läßt keinerlei Schlüsse zu. Der Misch-Schmelzpunkt mit Pikrat A sinkt stark. Sonst wurde an basischen Körpern nichts aufgefunden. Mit den Wasserdämpfen ging einmal ein niedrigschmelzender, alsbald erstarrender, indifferenten Körper (C) in geringer Menge über, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Wasser bei 79° schmolz und in farblosen Blättchen krystallisierte.

Pikrat A, Schmp. 146°, schwerer in Alkohol löslich als Pikrat B; Analysen aus 2 verschiedenen Versuchen:

I. 4.581 mg Sbst.: 8.320 mg CO<sub>2</sub>, 1.73 mg H<sub>2</sub>O. — II. 4.020 mg Sbst.: 7.245 mg CO<sub>2</sub>, 1.63 mg H<sub>2</sub>O. — III. 3.450 mg Sbst.: 0.472 ccm N (20.5°, 718 mm).

Pikrate von Siebenring-Basen C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (378.26) und C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (375.25).

Ber. C 50.78 bzw. 51.05, H 4.80, bzw. 4.29, N 14.82 bzw. 14.89.

<sup>3)</sup> B. 58, 2409 [1925].

Isopropyl-methyl-pyridin-Pikrat  $C_9H_{13}N$ ,  $C_6H_3N_3O_7$  (364.24).

Ber. C 49.44, H 4.43, N 15.39. Gef. C 49.55, 49.17, H 4.23, 4.54, N 15.03.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast in Campher: 0.0140 g Sbst. in 0.283 g Campher:  $\Delta$  5.5<sup>0</sup>, 5.5<sup>0</sup>.

Ber. Mol.-Gew. 364. Gef. Mol.-Gew. 360.

Chlorplatinat A. Beim Eindampfen der ätherischen Basenlösung mit Salzsäure im Vakuum hinterbleibt ein zerfließliches Chlorhydrat. Hierbei ist nie Salmiak-Bildung beobachtet worden. Aus der filtrierten Lösung des Chlorhydrats resultiert beim Einengen mit Platinchlorwasserstoffsäure das dem Pikrat 146<sup>0</sup> zugehörige Platinsalz. Kugelige Aggregate. Schmp. 163–164<sup>0</sup> unt. Zers. Platinsalmiak wurde nie gefunden.

Acetylierungsversuch mit der Base aus Pikrat A: 1.3 g des reinen Pikrats A wurden mit konz. Salzsäure übergossen und die Pikrinsäure abgesaugt. Aus dem salzsäuren Filtrat wurde eine ätherische Lösung der Base gewonnen, die durch Trocknen mit Kali von Wasser und Spuren von Pikrinsäure befreit wurde. Der Äther wurde vorsichtig abdestilliert und der stark pyridin-artig riechende Rückstand mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen und Abrauchen mit Alkohol hinterblieb nichts.

Pikrat B, Schmp. 149<sup>0</sup>, leicht löslich in Alkohol.

2.385 mg Sbst.: 4.020 mg CO<sub>2</sub>, 0.73 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 45.98, H 3.43.

Indiff. Körper C, Schmp. 79<sup>0</sup>, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

I. 4.392 mg Sbst.: 10.700 mg CO<sub>2</sub>, 2.06 mg H<sub>2</sub>O. — II. 3.260 mg Sbst.: 0.232 ccm N (22<sup>0</sup>, 718 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NCl (179.60). Ber. C 66.84, H 5.61, N 7.80. Cl 19.75. Gef. C 66.46, H 5.25, N 7.78.

### 304. Hans v. Euler und Allan Bernton: Phosphor-Derivate von Sterinen (I).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 4. Juli 1927.)

Die Übergänge zwischen den drei großen Gruppen der Lipoide, den Fetten, Sterinen und Phosphatiden, sind noch ungenügend untersucht, und besonders fehlen die chemischen Grundlagen für das Verständnis der vielfachen biologischen Beziehungen zwischen Sterinen und Fetten bzw. Phosphatiden. Erst in letzter Zeit hat man begonnen, die Wege der Sterin-Bildung im Pflanzen- und Tierkörper zu suchen, und hier hat der wichtige Nachweis (Bäumer), daß Cholesterin auch das Produkt der Synthese im Tierkörper sein kann, befruchtend gewirkt.

Der Umstand, daß Sterine nicht nur die ständigen Begleiter der Phosphatide in den Zellen sind, sondern daß sie in vielen Präparaten den Phosphatiden mehr oder weniger anhaften, ist auf die den beiden Stoffgruppen gemeinsamen kolloiden Eigenschaften zurückgeführt worden. Den Schwierigkeiten der analytischen Trennung der Lipoide ohne Spaltung leicht zersetzlicher Substanzen ist es wohl zuzuschreiben, daß auch über die Sterin-ester der höheren Fettsäuren und ihr Gleichgewicht erst wenige Daten vorliegen, obwohl den Sterin-estern in den Zellen zweifellos wichtige Rollen zukommen.

Durch die Forschungen der letzten Jahre haben bekanntlich das Cholesterin und die Sterine überhaupt ein besonderes Interesse gewonnen, nach-