

sofort mit Äther extrahiert wurde. Der Extrakt wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Äther gewaschen und die Krystalle abgesaugt. Diese wurden bei 0.01 mm Druck und 220—230° Luftbad-Temperatur gereinigt. Schmp. 265°.

3.349 mg Sbst.: 7.370 mg CO₂, 1.035 mg H₂O.

C₁₃H₈O₆. Ber. C 59.99, H 3.10. Gef. C 60.02, H 3.45.

0.26 g Oxy-peucedaninsäure wurden mit überschüssiger ätherischer Diazo-methan-Lösung bei Gegenwart von absol. Methylalkohol methyliert. Nach 2-stdg. Stehen wurde der Äther verdampft und der Rückstand bei 0.02 mm Druck und 190—200° Luftbad-Temperatur destilliert. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol schmolz der Ester bei 185—185.5° (Butenandt und Marten⁴).

4.113 mg Sbst.: 2.63 ccm *n*_D²⁰-Na₂S₂O₃-Lösung (Pregl-Vieböck).

C₁₄H₁₀O₆. Ber. CH₃O 11.30. Gef. CH₃O 11.02.

191. Otto Behaghel und Heinrich Seibert: Über Zusammenhänge zwischen Schmelzpunkt und Molekulargewicht. (Zugleich III. Mittel. über Aryl-selenhalogenide¹.)

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

(Eingegangen am 17. Mai 1933.)

Bei einem Vergleich von Aryl-selenhalogeniden bestimmter Bauart ergibt sich die Tatsache, daß zwischen deren Schmelzpunkten und Molekulargewichten gewisse Zusammenhänge bestehen. Wir haben die Angaben über die Schmelzpunkte der nicht von uns selbst hergestellten²) Selenverbindungen mit Ausnahme derjenigen für das Triphenyl-selenchlorid und -bromid nachgeprüft und dabei feststellen können, daß es sich auch da, wo manche Autoren von Zersetzungspunkt sprechen, um Schmelzpunkte handelt, die sich — allerdings meist nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen — ein zweites und auch ein drittes Mal reproduzieren lassen.

Zeichnet man in ein Koordinatensystem, in dem auf der Abszissen-Achse die Molekulargewichte und auf der Ordinaten-Achse die Schmelzpunkte eingetragen sind, die entsprechenden Punkte für Monophenyl-selentrichlorid³), Diphenyl-selendichlorid⁴) und Triphenyl-selenmonochlorid⁵) und ebenso für die Bromverbindungen⁶) ein, so ergibt

¹) II. Mittel.: B. **66**, 708ff. [1933]. ²) siehe ¹) und B. **65**, 816ff. [1932].

³) Behaghel u. Seibert, B. **66**, 708ff. [1933].

⁴) Krafft u. Vorster, B. **26**, 2820 [1893]: Schmp. 179—180°; R. E. Lyons u. W. L. Bradt, B. **60**, 60—63 [1927]: Schmp. 183—183.5°; D. G. Foster u. St. Brown, Journ. chem. Soc. London **50**, 1182 [1928]: Schmp. 142°. Von uns gefunden: Schmp. 181—182°.

⁵) H. Leicester u. Bergstrom, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3587 [1929]: Schmp. 230° (korr., unt. Zers.).

⁶) Phenyl-selentribromid: Behaghel u. Seibert, B. **65**, 816 [1932]: Schmp. 105°. — Diphenyl-selendibromid: Krafft u. Vorster, B. **26**, 2818 [1932]: Schmp. 152°. — Gaithwaithe u. a., Journ. chem. Soc. London: Schmp. 154°. — Von uns gefunden: Aus Schwefelkohlenstoff Schmp. 152° (aus Alkohol Schmp. 146°). — Triphenyl-selenmonobromid: H. Leicester u. Bergstrom, Journ. chem. Soc. London **51**, 3587 [1929]: Schmp. 236° (korr., unt. Zers.).

sich, daß diese Punkte — anscheinend in gesetzmäßigen Abständen — je auf einer Geraden liegen. Die Abszisse des Schnittpunktes dieser beiden Geraden entspricht dem Molekulargewicht des Tetraphenyl-selens (Fig. 1). Da dieses leider nicht bekannt und seine Herstellung uns bis jetzt noch nicht gelungen ist, können wir nicht sagen, ob die Ordinate des Schnittpunktes auch dem Schmelzpunkt des Tetraphenyl-selens zukommt, der dann mit denen der Selenhalogenide auf einer Geraden liegen würde. Wir glauben dies jedoch erwarten zu dürfen, da sich bei der Durchsicht der Literatur nach den Schmelzpunkten ähnlich zusammengesetzter Verbindungen auch anderer Elemente gezeigt hat, daß bei ihnen die Verhältnisse in derselben Richtung zu liegen scheinen wie beim Selen. Zieht man nämlich z. B. die entsprechenden Verbindungen des Germaniums zum Vergleich heran, so ergibt sich, daß die experimentell festgelegten Punkte für die Phenyl-germaniumchloride und für das Tetraphenyl-germanium tatsächlich auf einer Geraden liegen (Fig. 2).

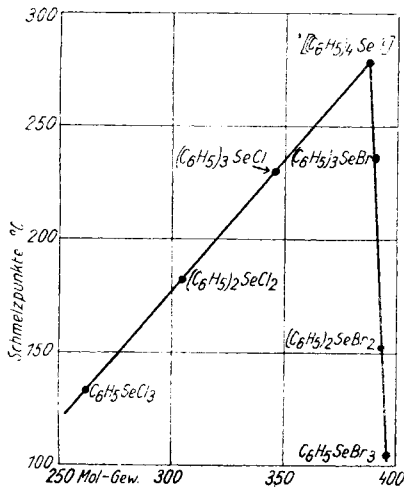


Fig. 1.

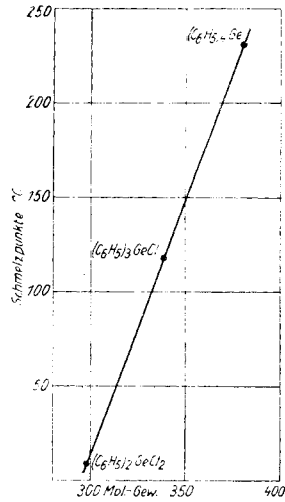
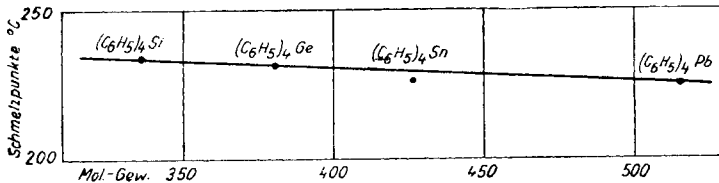


Fig. 2.

Fig. 3⁷⁾.

7) Anmerkung bei der Korrektur: Wie sich inzwischen herausgestellt hat, gelingt es durch abwechselndes Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln das Tetraphenyl-zinn mit dem Schmp. 228.5—229° zu erhalten, so daß also auch dieses genau auf der Geraden liegt.

Weiterhin scheinen zwischen Schmelzpunkt und Molekulargewicht nicht nur der Verbindungen ein und desselben Elementes die erwähnten Beziehungen zu bestehen, sondern auch unter gleichartig gebauten Verbindungen verschiedener Elemente einzelner Gruppen des periodischen Systems. Ein Beispiel dafür bieten die Tetraphenylverbindungen des Siliciums, Germaniums, Zinns und des Bleis (Fig. 3).

Über die Verhältnisse bei anderen Elementen werden wir berichten, wenn wir das experimentelle Material nachgeprüft und ergänzt haben.

192. Erich Benary: Über einige 4-Acyl-Derivate des Antipyrins.

(Eingegangen am 26. Mai 1933.)

Die Friedel-Craftssche Keton-Synthese haben Michaelis und Rojahn¹⁾ mit Erfolg auf Pyrazole, insbesondere 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol übertragen; dagegen ist kaum etwas in die wissenschaftliche Literatur über die Anwendbarkeit der gleichen Reaktion beim Antipyrin übergegangen, obwohl sie, wie gefunden wurde, mit Säurechloriden verschiedenster Art gut durchführbar ist. Beschrieben ist bereits die Herstellung des 4-Benzoyl-Derivates auf diesem Wege in der unter Leitung von Knorr entstandenen Dissertation von Rabe²⁾, der auch ein Phenyl-hydrizon dieses Ketons herstellte, sowie das 4-Acetyl-Derivat in einer Patentschrift der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning³⁾.

Von Interesse erschien nun insbesondere die Durchführung des Verfahrens mit halogen-haltigen Fettsäure-chloriden, um durch Austausch des Halogens gegen basische Reste zu Amino-ketonen zu gelangen. Die Umsetzung vollzieht sich mit den halogen-haltigen Säurechloriden ebenso leicht, wie mit den halogen-freien, während die Reaktion, nach den Angaben von Michaelis und Rojahn zu urteilen, bei dem oben erwähnten Chlor-pyrazol nicht mit aliphatischen Säurechloriden gelingt, sondern nur mit aromatischen. Die erwarteten Amino-ketone wurden aus den Halogenverbindungen meist, aber nicht immer, kristallisiert erhalten. Es schien möglich, daß solche Amino-ketone in Analogie zu manchen ähnlichen Benzol- bzw. Oxy-benzol-Derivaten blutdruck-steigernde Wirkung zeigten, dies war jedoch, wie die Prüfung einiger solcher Stoffe ergab, hier nicht der Fall. Ephedrin-artige Wirkungen konnten insbesondere die Umsetzungsprodukte der Brompropionyl-Verbindung mit Basen möglicherweise wegen der Ähnlichkeit der Seitenkette mit der im Ephedrin aufweisen. Aber auch dies traf nicht zu.

Die Reduktion der Amino-ketone zu entsprechenden Amino-alkoholen stieß bisher auf unerwartete Schwierigkeiten. Entweder blieben die Amino-ketone unverändert, oder der basische Rest wurde abgespalten. So gab ein mit Zink und Eisessig ausgeführter Versuch beim [Piperidino-acetyl]-antipyrin lediglich das oben erwähnte 4-Acetyl-Derivat. Vielleicht hängt das Ausbleiben der blutdruck-steigernden Wirkung mit der mangelnden oder schweren Reduktionsfähigkeit der Ketogruppe bei diesen Stoffen zusammen. Erwähnt sei, daß die Reduktion von 4-Benzoyl-antipyrin zum ent-

¹⁾ B. 50, 737 [1917].

²⁾ Jena, 1895; vergl. auch Michaelis u. Engelhardt, B. 41, 2670 [1908].

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 270487.