

ungebeizten Pflanzenfaser¹⁸⁾. Es färbt aus leuchtend blauer Hydrosulfit-Küpe Baumwolle rotviolett.

0.1309 g Sbst.: 7.1 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{28}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 6.3. Gef. N 6.2.

1.8-Dianilino-2.7-dibenzoyl-anthrachinon: Aus 0.5 g 1.8-Dichlor-2.7-dibenzoyl-anthrachinon durch 1-stg. Kochen mit 5 ccm frisch destilliertem Anilin, 0.25 g wasser-freiem Kaliumacetat und einem Körnchen Kupferacetat. Das durch verd. Salzsäure abgeschiedene Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in violetten, grauschimmernden Plättchen vom Schmp. 263°. Durch alkalisches $Na_2S_2O_4$ ist es auch nach Zusatz von Alkohol oder Glycerin nicht verküppbar.

3.897 mg Sbst.: 0.1392 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{40}H_{26}O_4N_2$. Ber. N 4.7. Gef. N 4.1.

1.8-Di-*p*-toluidino-2.7-dibenzoyl-anthrachinon: Durch 1-stdg. Kochen von 1 g Dichlor-dibenzoyl-anthrachinon in 10 ccm Nitro-benzol mit 0.5 g *p*-Toluidin, 0.5 g wasser-freiem Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat, Abblasen des Nitro-benzols und Auskochen des festen Rückstandes mit verd. Salzsäure. Aus Alkohol oder Eisessig dunkelblaue, kupferglänzende Plättchen. Schmp. etwa 240°.

4.160 mg Sbst.: 0.1637 ccm N (25°, 751 mm).

$C_{42}H_{30}O_4N_2$. Ber. N 4.4. Gef. N 4.5.

1.8-Diphenoxy-2.7-dibenzoyl-anthrachinon: Durch 2-stdg. Kochen von 1 g 1.8-Dichlor-2.7-dibenzoyl-anthrachinon mit einer Lösung von 0.6 g wasser-freiem Kaliumcarbonat in 6 g Phenol unter Zusatz einer Spur Kupferpulver, Versetzen der erkalteten Reaktionsmasse mit Alkohol und Eingießen in verd. Natronlauge. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbbraune Nadeln vom Schmp. 235°.

0.1046 g Sbst.: 0.3055 g CO_2 , 0.0372 g H_2O .

$C_{40}H_{24}O_4$. Ber. C 79.98, H 4.03. Gef. C 79.68, H 3.98.

Hrn. Priv.-Doz. Dr. Max Boëtius sei auch an dieser Stelle für die Aus-führung der Mikro-analysen bestens gedankt.

344. Heinz Ohle: *d*-Gluco-saccharosonsäure, III. Mitteil.¹⁾: Die Phenyl-hydrazin-Verbindungen.

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

(Eingegangen am 22. September 1934.)

Wie beim Studium der *o*-Phenylendiamin-Verbindungen, hat es sich auch hier als zweckmäßig erwiesen, zur Aufklärung der etwas komplizierten Verhältnisse nicht von der *d*-Gluco-saccharosonsäure (I) selbst, sondern von ihrem Dehydrierungsprodukt, der *d*-2.3-Diketo-gluconsäure (II), auszugehen. Es ist beachtlich, daß nur die Salze und die freie Säure leicht mit Phenyl-hydrazin unter Osazon-Bildung reagieren, während das Lacton weit schlechtere Ausbeuten an wasser-unlöslichen Kondensationsprodukten liefert.

Drei solche Produkte konnten bisher isoliert werden: Das Bis-phenyl-hydrazon (III) der 2.3-Diketo-gluconsäure, sein Lacton IV und 1-Phenyl-3-(*d*-erythro-glyceryl)-4-benzolazo-pyrazol (V). Ihr Mengen-Verhältnis hängt von den Reaktions-Bedingungen ab. Arbeitet man in Gegenwart von

¹⁸⁾ vergl. Schaarschmidt, A. 405, 97 [1914].

¹⁾ II. Mitteil.: B. 67, 555 [1934].

Mineralsäure (HCl), so entstehen vorwiegend III und IV, verwendet man dagegen Essigsäure, kann III nur in sehr geringer Menge oder gar nicht gefaßt werden; dafür tritt V auf.

Ein besseres Bild von den Entstehungs-Bedingungen dieser Stoffe ergibt sich aus den folgenden Umwandlungen: III geht schon beim Umkrystallisieren aus Aceton oder Essigester zum großen Teil in IV über. Ebenso wirkt Pyridin, während verdünnte NaOH gleichfalls schon bei 20° die Bildung von V katalysiert. IV ist in kalten verd. Laugen nicht löslich (im Gegensatz zu III und V), läßt sich aber mit kochender verd. NaOH zu V umlagern.

Im Mittelpunkt der weiteren Untersuchung steht die Konstitutions-Aufklärung von V. Die 3 alkoholischen OH-Gruppen sind durch Acetylierung nachweisbar. Die enolische OH-Gruppe im Pyrazolring tritt dabei nicht in Reaktion, selbst wenn man V mit Acetanhydrid kocht. Das Triacetat kann daher noch mit Diazo-methan methyliert werden (doch blieb das acetylierte Methoxy-pyrazol bisher harzig). Die acetyl-freie Mutter-substanz, d. h. das 1-Phenyl-3-(*d*-erythro-glyceryl)-4-benzolazo-5-methoxy-pyrazol (VI), ist dagegen gut krystallisiert. Es wird sowohl durch vorsichtige Verseifung des Triacetats als auch durch direkte Methylierung von V mit Diazo-methan gewonnen.

Der Nachweis der Benzolazogruppe gelang durch reduktive Spaltung von V mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure als Anilin bzw. Benzanilid. Die zweite Komponente, das 1-Phenyl-3-glyceryl-4-amino-pyrazolon, konnte bisher weder als solches, noch in Form von Salzen oder anderen Derivaten krystallisiert erhalten werden. Es ging an der Luft schon in schwach saurer Lösung in ein amorphes, rotes Derivat der Rubazonsäure über.

Das Pyrazol-System wurde schließlich durch Oxydation von VI mit KMnO_4 in Aceton herausgeschält. Dabei entstand — allerdings in mäßiger Ausbeute — die bisher unbekannte 1-Phenyl-4-benzolazo-5-methoxy-pyrazol-3-carbonsäure (VII). Sie ist zwar in kalten verd. Alkalien löslich, wird aber aus diesen Lösungen durch Übersättigen mit CO_2 wieder abgeschieden, verhält sich also eher wie ein Pyrazolon als eine Carbonsäure. Daß trotzdem VII richtig ist, ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

1) Das Oxydationsprodukt liefert bei der Verseifung mit einem Überschuß methylalkohol. Natronlauge 1-Phenyl-4-benzolazo-pyrazolon-3-carbonsäure (VIII). 2) Aus synthetisch bereiteter Säure VIII wird durch Einwirkung von Diazo-methan der Methylester der 1-Phenyl-4-benzolazo-5-methoxy-pyrazol-3-carbonsäure gewonnen, der sich durch 1 Äquiv. NaOH glatt zu VII verseifen läßt. 3) Der durch Umsetzung mit methylalkohol. HCl zugängliche Methylester von VIII unterscheidet sich von VII durch eine viel dunklere (rötlichgelbe) Farbe, viel tieferen Schmp. und größere Löslichkeit.

Für die Konstitutions-Aufklärung von IV sind noch einige Umwandlungen von V wichtig, die daher zuerst besprochen werden sollen. V gibt mit Aceton und konz. H_2SO_4 als Katalysator in guter Ausbeute eine unzersetzt schmelzende Monoaceton-Verbindung (IX), die in kalten verd. Alkalien löslich ist. Sie enthält noch eine acetylierbare alkoholische Hydroxylgruppe und die Enolgruppe des Pyrazol-Ringes, reagiert aber nicht mehr mit Tritylchlorid in Pyridin, während VII eine — allerdings amorphe

— Trityl-Verbindung zu bilden vermag, die mit Aceton und CuSO_4 als Katalysator keine kristallisierte Aceton-Verbindung liefert, mit Aceton und H_2SO_4 als Katalysator aber unter Abspaltung der Tritylgruppe IX gibt.

IV bietet schon bei der Reindarstellung und Identifizierung erhebliche Schwierigkeiten. Es ist schwer kristallisiert zu erhalten und bindet das Lösungsmittel, aus dem es abgeschieden wird, ziemlich fest. Außerdem scheint es noch in 2 desmotropen Modifikationen vorkommen zu können, deren Trennung zwar bisher direkt nicht gelungen ist. Dagegen konnten bei der Acetonierung 2 der Farbe nach verschiedene Stoffe erhalten werden, hauptsächlich alizarin-rote Nadeln (X) und aus den Mutterlaugen braungelbe Nadeln. Beide besitzen den gleichen Schmelzpunkt und geben im Gemisch miteinander keine Depression. Beide sind in kalter wäßriger NaOH unlöslich, lösen sich aber in alkohol. NaOH schon in der Kälte tief rot und gehen beim Kochen der Lösung unter Farbumschlag nach orangegelb in IX über. Daraus folgt, daß die Isopropylidengruppe in X dieselbe Stellung einnehmen muß wie in IX. X läßt sich nicht mehr acetylieren, die freie OH-Gruppe von IX ist also bei X in den Lactonring eingegangen.

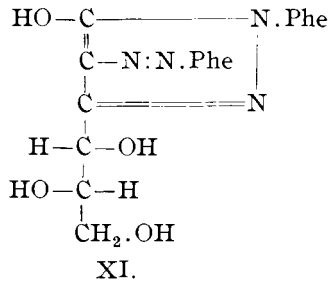
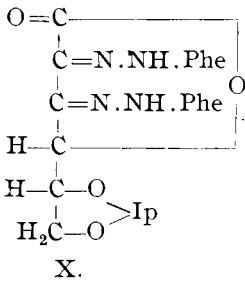
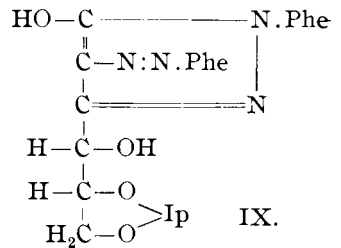
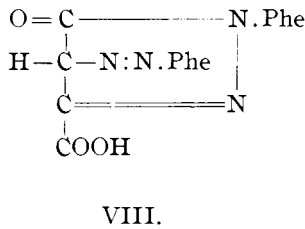
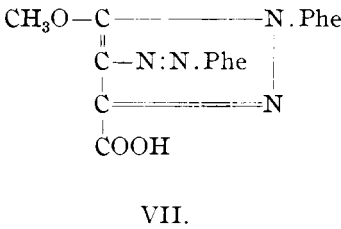
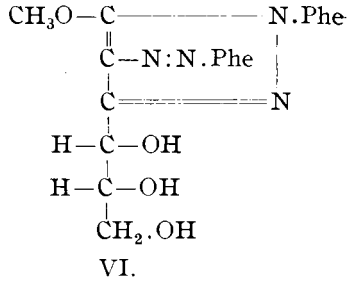
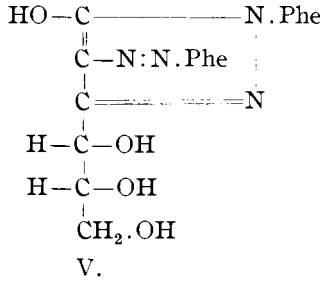
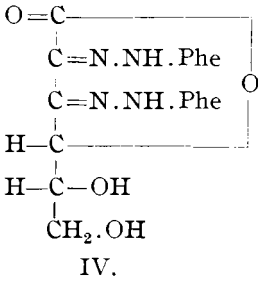
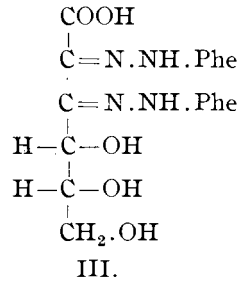
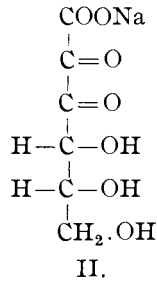
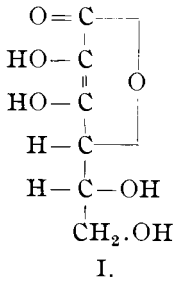
IV entsteht neben III und V als Hauptprodukt, wenn man *d*-Gluco-saccharosonsäure selbst mit einem großen Überschuß von Phenyl-hydrazin in Alkohol kocht. Acetoniert man das Rohprodukt, so erhält man vorwiegend X, aus den Mutterlaugen auch geringe Mengen von IX. Die gleichen Verbindungen liefert III bei der Acetonierung, aber in schlechter Ausbeute.

Ebenso wie die Gluco-saccharosonsäure verhielt sich die stereomere Ascorbinsäure gegen Phenyl-hydrazin. Die Substanzen sind bereits von Hirst und Mitarbeitern²⁾ beschrieben worden. Die III entsprechende Säure habe ich hier nicht isolieren können, weil mir nicht genügend Substanzmengen zur Verfügung standen. Das IV entsprechende Lacton-osazon zeigte größere Neigung zur Krystallisation und lieferte mit Alkali das 1-Phenyl-3-(*l*-threo-glyceryl)-4-benzolazo-pyrazolon (XI), das fast den gleichen Schmelzpunkt wie V und eine sehr ähnliche Drehung besaß. Gemische der beiden Stoffe ließen keine Schmelzpunkts-Depression erkennen. Ich habe sie daher früher für identisch gehalten. Mit dem inzwischen veröffentlichten Versuchsmaterial war diese scheinbare Identität indessen nicht mehr vereinbar. Ich habe daher auch das Aceton-Derivat von XI dargestellt. Dieses erwies sich nach Schmelzpunkt und Drehung als verschieden von IX.

d-Gluco-saccharosonsäure kuppelt auch mit Diazoniumsalzen. Das Kupplungsprodukt mit Benzol-diazoniumchlorid gibt mit Phenyl-hydrazin nicht die oben beschriebenen Stoffe. Die Verbindungen werden von Hrn. Dr. Erlbach weiter untersucht.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die geldliche Unterstützung dieser Arbeit und der Fa. Schering-Kahlbaum für die Herstellung eines größeren Quantums saccharosonsauren Natriums.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 1270. Über die Auffassung von XI als ein Benzolazo-pyrazolon vergl. auch K. Tatematsu, K. Nogi u. A. Yoneda, Ztschr. physiol. Chem. 225, 275 [1934]. — Für die Überlassung einer größeren Probe Ascorbinsäure möchte ich Hrn. Prof. Szent Györgyi auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.



Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit Frä. Gertrud Böckmann.)

Umsetzung von *d*-2.3-Diketo-gluconsäure (II) mit Phenyl-hydrazin.

Isolierung der Osazonsäure III: Die Lösung des Natriumsalzes der *d*-2.3-Diketo-gluconsäure bereitet man am besten durch Oxydation des Na-Salzes der *d*-Gluco-saccharosonsäure in etwa der 10-fachen Menge Wasser von 5–10⁰ mit der äquimolekularen Menge Chinon, die unter Schütteln

in kleinen Portionen eingetragen wird und schnell in Lösung geht. Zur Umsetzung mit Phenyl-hydrazin braucht das entstandene Hydrochinon nicht entfernt werden. Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, ist die Gegenwart von Mineralsäure (HCl) für den Ausfall der Reaktion von Bedeutung. Will man möglichst gute Ausbeuten an III erzielen, so arbeitet man am besten folgendermaßen:

0.1 Mol *d*-gluco-saccharosonsaures Natrium wird, wie oben angegeben, mit 0.1 Mol Chinon oxydiert und mit einer Lösung von 0.2 Mol Phenyl-hydrazin in 0.2 Mol verd. Essigsäure und 0.1-*n*. HCl vermischt. Sofort erscheint eine gelbrote Trübung, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines rötlichen, flockigen Niederschlages. Nach 20 Stdn. bei 20° hat sich der größte Teil umgesetzt, nach 48 Stdn. beträgt die Ausbeute an Rohprodukt etwa 90% d. Th. Das Produkt ist ein Gemisch von III und IV. Man entzieht IV durch Auskochen mit viel Essigester, wobei III als hellgelbes Krystallpulver zurückbleibt, und wiederholt diese Operation, bis der Rückstand bei 155–160° unter lebhafter Zersetzung schmilzt. Meist wird dieses Ziel schon durch 1-maliges Auskochen erreicht. Man erhält so etwa 50% d. Th. an dieser Roh-säure III. Aus viel Aceton läßt sie sich zu gelben Nadeln vom Zers.-Pkt. 159–160° umkrystallisieren, doch ist dieser Vorgang sehr verlustreich infolge Wasser-Abspaltung zu IV. Statt erst mit Essigester zu extrahieren, kann man das rohe Gemisch von III und IV gleich mit Aceton auskochen, die Ausbeuten an III sind dann aber erheblich schlechter. Kommt es dagegen in erster Linie auf die Isolierung von IV an, so ist sofortiges Behandeln mit Aceton empfehlenswert.

III ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, ausgenommen Pyridin, löst sich leicht in kalter NaOH und Sodalösung und reduziert Fehlingsche Lösung stark. In Pyridin und in NaOH wird die Substanz schon bei 20° rasch verändert, die spezifische Drehung ist daher nicht konstant:

$$\begin{aligned} [\alpha]_D^{20} &= +241^\circ \rightarrow -92^\circ \text{ (Pyridin; } c = 2.159^3\text{)}, \\ &= +107.8^\circ \rightarrow +1192^\circ \text{ (} n/5\text{-NaOH; } c = 2.0848\text{)}. \end{aligned}$$

Die Enddrehungen weisen darauf hin, daß in Pyridin sich fast quantitativ IV (darauf umgerechnete Enddrehung -96.7°), in NaOH V (darauf umgerechnete Enddrehung $+1253^\circ$) gebildet haben.

Zur Analyse wurde bei 100°/25 mm über P₂O₅ getrocknet. Kein Gewichtsverlust. 5.132 mg Sbst.: 10.875 mg CO₂, 2.52 mg H₂O. — 2.691 mg Sbst.: 0.355 ccm N (25°, 761 mm).

$$\begin{aligned} C_{18}H_{20}O_5N_4 \text{ (372.2)}. & \text{ Ber. C } 58.03, \text{ H } 5.42, \text{ N } 15.06. \\ & \text{ Gef. ,, } 58.20, \text{ ,, } 5.53, \text{ ,, } 15.13. \end{aligned}$$

Beim Erhitzen auf 159–160° spaltet III Wasser und CO₂ ab, aber erheblich weniger als 1 Mol. CO₂. Die Umsetzungsprodukte wurden bisher nicht untersucht.

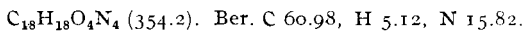
Die Isolierung des Osazon-lactons IV gelingt am besten durch langsames Eindunsten der Aceton-Lösung, wobei es in langen, feinen, weichen, gelben Nadeln, zu dichten Büscheln verfilzt, herauskommt. Sie enthalten offenbar Krystall-Aceton, denn schon beim Absaugen röten sie sich mit zunehmender Austrocknung und gehen bei 100° im Vakuum unter erheblichem

³⁾ Infolge der Färbung der Lösung ist der Ablesungs-Fehler ziemlich groß, etwa $\pm 5^\circ$.

Gewichtsverlust, der aber keine stöchiometrischen Verhältnisse erkennen läßt, in ein rotes Pulver über. Es schmolz (im besten Falle) bei 202—203° unter schwacher Zersetzung.

$$[\alpha]_D^{20} = -93.5^{\circ} \text{ (Pyridin; } c = 2.00\text{).}$$

0.1195 g Sbst.: 0.2712 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1233 g Sbst.: 16.3 ccm N (18°, 768 mm).

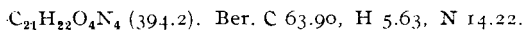


Gef. „ 60.84, „ 4.98, „ 15.43.

IV ist zum Unterschied von III und V in Alkoholen, Aceton, Essigester, besonders in der Wärme, gut löslich, sehr wenig in Äther, Benzin und Chloroform, unlöslich in Wasser und kalter verd. NaOH. Es reduziert daher Fehlingsche Lösung nicht, auch nicht beim Kochen oder nach vorausgegangenem Erhitzen mit konz. HCl. Dies beruht offenbar auf dem leichten Übergang in V. Zu diesem Zwecke wurden 0.15 g IV in 5 ccm Wasser und 1 ccm *n*-NaOH durch kurzes Aufkochen gelöst. Beim Abkühlen schied sich eine geringe Menge braungelber Flocken ab, die auch auf Zusatz von 5 ccm *n*-NaOH nicht verschwanden. Das auf 50 ccm aufgefüllte klare Filtrat wurde polarisiert und ergab $[\alpha]_D^{20} = +125^{\circ}$. Diese Drehung entspricht der von V. Die Umlagerung ist danach fast quantitativ. Beim Ansäuern der Lösung fiel demgemäß V in gelben Flocken aus, das nach 1-maligem Umlösen aus Methanol den richtigen Schmp. zeigte.

Das Aceton-Derivat X bildet sich leicht, wenn man das aus Aceton umgelöste Lacton IV in der 30—50-fachen Menge kalten Acetons suspendiert und auf je 100 ccm Aceton 2 ccm konz. H₂SO₄ hinzutropft. Unter Rühren geht IV rasch in Lösung, und schon nach 10 Min. beginnt die Abscheidung alizarin-roter Nadeln. Nach 2—3stdg. Stehen bei 20° beträgt die Ausbeute an X 50% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus viel Essigester kann der Schmp. auf 224—225° gebracht werden.

0.0721 g Sbst.: 0.1685 g CO₂, 0.0385 g H₂O. — 0.1425 g Sbst.: 18.1 ccm N (19°, 734.5 mm).



Gef. „ 63.74, „ 5.93, „ 14.35.

Aus den sauren Aceton-Mutterlaugen von X fällt beim Verdünnen mit viel Wasser ein schmutzig-brauner Niederschlag, der beim Auskochen mit der 20-fachen Menge gewöhnlichen Alkohols noch etwa 25% d. Th. bräunlicher Nadeln vom Schmp. 223—224° hinterläßt, die mit den roten Nadeln keine Schmp.-Depression geben. Vielleicht liegt eine desmotrope Modifikation von X vor, jedoch wurde die Substanz noch nicht genauer untersucht.

X ist auch in siedendem Alkohol nur wenig löslich, unlöslich in Wasser und verd. NaOH. Beim Kochen damit verschmiert es zu einem roten Harz, das auf Zusatz von Alkohol mit orangegelber Farbe in Lösung geht. Eine Suspension von X in kaltem Alkohol löst sich auf Zusatz eines Tropfens 10-*n*.NaOH zu einer tiefroten Flüssigkeit, die sich bei 20° nicht merklich verändert, aber beim Kochen schon nach wenigen Min. orangegelb wird. Die rote Lösung reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme, die gelbe nicht mehr. Beim Übersättigen der gelben Lösung mit CO₂ fällt IX aus, in einer Menge von 80—90% d. Th.

X wird von Acetanhydrid in Pyridin nicht angegriffen. Beim Kochen mit Acetanhydrid allein scheint eine Umsetzung zu erfolgen, doch konnte kein definiertes Produkt isoliert werden.

In siedender 50-proz. Essigsäure löst sich X rasch auf. Dabei wird die Isopropylidengruppe abgespalten, und beim Abkühlen fällt IV als tiefrotes, mikrokristallines Pulver aus. Es enthält Krystallwasser, von dem 1 Mol erst bei 100° im Vakuum über P₂O₅ abgegeben wird. Die luft-trockne Substanz beginnt gegen 120° partiell unter Aufblähung (Wasser-Abgabe) zu schmelzen, aber erst bei etwa 180° ist völlige Verflüssigung eingetreten. Nach Trocknen im Exsiccator steigt der Schmp. auf 180—182°, nach Trocknen bei 100° auf 200—203°, fällt aber beim Aufbewahren an der Luft wieder.

Versuche, X durch direkte Acetonierung des Roh-Gemisches von III und IV, das bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf 2.3-Diketo-gluconsäure entsteht, darzustellen, hatten nicht den erhofften Erfolg, die Ausbeuten sind schlecht, und die Reinigung stößt auf große Schwierigkeiten. Ich vermute daher, daß auf dem Wege von III nach V außer IV noch andere Zwischenprodukte liegen. Auch die Acetonierung von III gibt sehr schlechte Ausbeuten an X, etwa 15% d. Th. Daneben konnten nur geringe Mengen von V isoliert und identifiziert werden.

Direkte Darstellung von X aus *d*-Gluco-saccharosonsäure: Eine Lösung von 3.6 g *d*-Gluco-saccharosonsäure in 36 ccm Alkohol wurde mit 13.5 g Phenyl-hydrazin (etwas mehr als 6 Mol.) 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die gelbrote Lösung schied beim Eingießen in viel Wasser, dem 15 ccm 50-proz. Essigsäure zugesetzt waren, 2.4 g roter Flocken aus. Diese wurden in 75 ccm Aceton und 2 ccm H₂SO₄ gelöst. Über Nacht waren 0.6 g roter Nadeln vom Schmp. 224—225° abgeschieden. Aus den Mutterlaugen der Acetonierung fielen mit Wasser 1.05 g eines Gemisches, das bei Behandlung mit viel kalter verd. NaOH noch geringe Mengen von X ergab.

1-Phenyl-3-(*d*-erythro-glyceryl)-4-benzolazo-pyrazolon (V). Läßt man die Umsetzung von 2.3-Diketo-gluconsäure mit Phenyl-hydrazin bei Abwesenheit von Mineralsäure, also nur in schwach essigsaurer Lösung, vonstatten gehen und extrahiert den roten Niederschlag nach Trocknen auf Ton mit siedendem Essigester, so fällt beim Abkühlen der Essigester-Lösungen ein Produkt aus, das zum größten Teil aus V besteht. Durch mehrmaliges Umlösen aus viel Methanol erhält man V in gelben Nadelchen vom Schmp. 215—216° (unter schwacher Zers.).

$[\alpha]_D^{20} = -53.1^{\circ}$ (Pyridin; $c = 1.544$). = $+1305^{\circ}$ (0.08-n. NaOH; $c = 0.360$)⁴).

0.1345 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 20.1 ccm N (20°, 777 mm).

C₁₈H₁₈O₄N₄ (354.2). Ber. C 60.98, H 5.12, N 15.82.

Gef. „ 60.83, „ 5.25, „ 15.90.

Die auf die oben beschriebene Weise erzielten Ausbeuten sind natürlich gering. Gute Ausbeuten bekommt man dagegen, wenn man das rohe, rote Reaktionsgemisch direkt in heißer verd. NaOH löst, von geringen Mengen brauner Flocken abfiltriert und stark abkühlt, wobei das Na-Salz des Pyrazolons zum größten Teil auskristallisiert, sofern ein genügender Überschuß an NaOH vorhanden, weil das Salz in reinem Wasser ziemlich leicht löslich ist, aber von überschüssiger NaOH ausgesalzen wird. Das scharf abgesaugte,

⁴) Die ersten Präparate schmolzen bei 210—212° und zeigten $[\alpha]_D =$ etwa $+1200^{\circ}$, was mich veranlaßte, Identität mit XI anzunehmen (s. a. unt. XI).

aber nicht ausgewaschene (weil sonst erhebliche Verluste) Salz wird wieder in Wasser gelöst und mit CO_2 bei 0° übersättigt. Dabei fällt V in gut filtrierbarer Form (gelbe Flocken) aus und wird dann wie oben mit Methanol gereinigt. V löst sich auch in Na_2CO_3 -Lösung, ist also erheblich sauer. Es reduziert im Gegensatz zu III Fehlingsche Lösung nicht und ist sowohl gegen kochende Alkalien als auch gegen konz. HCl beständig.

Das Natriumsalz krystallisiert aus alkalischem Wasser in langen, gelben Nadeln mit 2 Molen Krystallwasser, aus Aceton in derberen, bräunlichen Krystallen mit 1 Mol H_2O . Das aus Wasser erhaltene Salz schmolz bei $131-132^\circ$ und zeigte $[\alpha]_D^{25} = +1054^\circ$, das aus Aceton bei $187-191^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} = +1125^\circ$.

0.2391 g Sbst. (aus Wasser): 0.0206 g H_2O (100 $^\circ$ /16 mm). — 0.4985 g Sbst. (aus Aceton): 0.0240 g H_2O . — 0.3008 g Sbst. (trocken): 0.0570 g Na_2SO_4 .

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$: H_2O 8.73. Gef. H_2O 8.36 (1).

„ „ $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_4\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$: H_2O 4.57. „ H_2O 4.70 (2).

„ „ $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_4\text{Na}$ — : Na 6.13. „ Na 6.13 (3).

Zur reduktiven Spaltung von V wurden in eine Suspension von 3.5 g V in 35 ccm konz. HCl 6.75 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3 Mole) in kleinen Portionen eingetragen. Unter deutlicher Erwärmung ging V in Lösung, und es schieden sich, besonders bei Kühlung auf 0° , lange, fast farblose Nadeln des Anilin-Hydrochlorid-Zinntetrachlorid-Doppelsalzes (etwa 3 g = $\frac{1}{2}$ Mol) ab. Aus der wäßrigen Lösung dieses Salzes wurde das Zinn mit H_2S gefällt und das Filtrat nach Vertreiben des H_2S mit Benzoylchlorid und NaOH nach Schotten-Baumann behandelt. Dabei krystallisierte Benzanilid vom Schmp. $162-163^\circ$. Die salzsaure Lösung, aus der das Zinndoppelsalz ausgefallen war, wurde nach Verdünnen mit Wasser mit H_2S entzint und mit PbO soweit neutralisiert, daß sie auf Kongo gerade noch schwach sauer reagierte. Trotzdem schied sich schon ein roter Niederschlag des Rubazonsäure-Derivates aus. Da auf diesen und anderen Wegen bisher kein krystallisiertes Reduktionsprodukt zu erhalten war, so sei auf die weitere Beschreibung dieser Versuche verzichtet.

1-Phenyl-3-(β,γ -isopropyliden-*d*-erythro-glyceryl)-4-benzolazopyrazolon (IX).

3.05 g V wurden in 100 ccm Aceton suspendiert und unter Umrühren mit 2 ccm konz. H_2SO_4 versetzt. Das gelbe Pulver von V ging nach einigen Minuten in Lösung, und bald darauf setzte die Abscheidung gelbbrauner Nadeln ein. Je reiner V war, desto langsamer erfolgte die Auflösung, so daß es in einigen Fällen notwendig war, über Nacht auf der Maschine zu schütteln. Ausbeute 2.45 g = etwa 80 % d. Th. eines bereits fast analysen-reinen Präparates. Zur Reinigung genügte 1-maliges Umkrystallisieren aus der 70-80-fachen Menge gewöhnlichem Alkohol, woraus die Substanz in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. $181-182^\circ$ krystallisierte.

$[\alpha]_D^{25} = -73.8^\circ$ (Pyridin; $c = 1.246$).

0.1050 g Sbst.: 0.2450 g CO_2 , 0.0532 g H_2O . — 0.1179 g Sbst.: 15 ccm N (18° , 740 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ (394.2). Ber. C 63.90, H 5.63, N 14.22.

Gef. „ 63.62, „ 5.63, „ 14.52.

Die Substanz ist in kalter verd. NaOH löslich und fällt aus dieser Lösung mit CO_2 unverändert wieder aus. Sie reagiert nicht mit Tritylchlorid in

Pyridin. Von 50-proz. Essigsäure wird sie beim Kochen gelöst und zu V aufgespalten, das beim Abkühlen in einer Ausbeute von etwa 95% d. Th. direkt auskrystallisiert.

Das Natriumsalz von IX scheidet sich aus der heißen alkalischen Lösung beim Abkühlen in hellgelben, langen, dünnen, prismatischen Nadeln mit Krystallwasser ab, die, an der Luft getrocknet, bei etwa 100° unter Schäumen schmelzen, im Vakuum-Exsiccator über CaCl₂ ihr Krystallwasser bis auf 1/2 Mol verlieren und sich dann, nach Sintern von etwa 170° ab, bei ungefähr 200° langsam zersetzen, ohne richtig zu schmelzen.

0.5273 g Sbst.: 0.0113 g H₂O (100°, 16 mm, P₂O₅). — 0.3693 g Sbst.: 0.0634 g Na₂SO₄.

C₂₁H₂₁O₄N₄Na (416.2). Ber. 1/2 H₂O 2.12, Na 5.53.

Gef. „ 2.20, „ 5.56.

Zur Darstellung des Methyläthers von IX wurden 0.5 g mit 2 ccm Jodmethyl und 0.5 g Ag₂O 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Am nächsten Morgen filtrierten wir, wuschen den Silber-Niederschlag gründlich mit Äther aus, verdampften Filtrat und Wasch-Äther und krystallisierten den Rückstand mit Äthanol um. Wir erhielten 0.15 g feiner, hellgelber Nadeln vom Schmp. 137–138° und $[\alpha]_D^{18} = +475.6^{\circ}$ (Benzol; c = 1.211), die in verd. NaOH auch beim Kochen unlöslich sind, also die Methoxylgruppe nicht in der Glyceryl-Seitenkette tragen, sondern im Pyrazol-System.

0.0421 g Sbst.: 6.25 ccm *n*₁₀-Thiosulfat.

C₂₂H₂₄O₄N₄ (408.2). Ber. OCH₃ 7.59. Gef. OCH₃ 7.68.

Das Acetylderivat von IX wurde in üblicher Weise mit Acetanhydrid und Pyridin bei 40°, Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus der 30-fachen Menge Alkohol gewonnen. Schmp. 152–153°.

$[\alpha]_D^{20} = -14.22^{\circ}$ (Benzol; c = 0.984).

0.3451 g Sbst.: 3.55 ccm *n*₄-NaOH.

C₂₃H₂₄O₅N₄ (436.2). Ber. Acetyl 9.85. Gef. Acetyl 11.07.

Die Verbindung ist in viel kalter verd. Natronlauge löslich, trägt also die Acetylgruppe in der Glycerin-Seitenkette. Sie ist viel dunkler gelb gefärbt als der oben beschriebene Methyläther. Auch auf den großen Unterschied der spez. Drehungen dieser beiden Derivate sei hingewiesen.

Das Acetat gab bei der Methylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd neben einer geringen Menge gelber Krystalle vom Schmp. 170–172°, die methoxyl-frei und nicht identisch mit IX waren, aber noch nicht weiter untersucht worden sind, ein braunes Harz, das bei der Verseifung mit alkohol. Natronlauge den oben beschriebenen Methyläther vom Schmp. 137–138° lieferte.

Zur Darstellung des Tritylderivates von V wurden 1.75 g mit 1.4 g Tritylchlorid und 10 ccm Pyridin 1.5 Stdn. auf 100° erwärmt, und nach Abdestillieren des Pyridins im Vakuum mit Wasser und Äther behandelt. Aus der getrockneten ätherischen Lösung schieden sich auf Zusatz von Benzin nur Spuren gelber Flocken vom Schmp. 80–93° ab, die in *n*₄-NaOH nur wenig löslich waren und zur weiteren Untersuchung nicht ausreichten. Die Hauptmenge blieb harzig, wurde daher in 25 ccm Aceton gelöst und mit 1 ccm konz. H₂SO₄ versetzt. Nach 1 Min. begann die Krystallisation des Aceton-Körpers IX. Die Mutterlaugen gaben beim Verdünnen mit schwach ammoniakalischem Wasser weitere Mengen von IX,

die mit Tritanol verunreinigt waren, so daß der größte Teil der angewandten Substanz als IX isoliert worden war. Ein anderer Versuch, bei dem die Acetylierung des Tritylderivates mit CuSO_4 als Katalysator angesetzt worden war, gab keine krystallisierbare Substanz. Auf die Analyse des Tritylderivates wurde wegen seiner amorphen Beschaffenheit verzichtet.

Das Triacetat von V wurde durch 2-stdg. Erhitzen von V mit Pyridin und Acetanhydrid auf 100° , Eingießen in Wasser und Umkrystallisieren aus gewöhl. Äthanol (1:5) in gelben Nadeln vom Schmp. $109-110^\circ$ gewonnen.

$[\alpha]_D^{20} = +37.6^\circ$ (Chloroform; $c = 1.490$), $= +54.4^\circ$ (Pyridin; $c = 2.116$), $= +74.2^\circ$ (Benzol; $c = 1.065$).

Die Substanz nimmt auch bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid keine weitere Acetylgruppe auf.

0.1537 g Sbst.: 0.3387 g CO_2 , 0.0658 g H_2O . — 0.3096 g Sbst.: 7.55 ccm $n/4$ -NaOH.
 $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4$ (480.2). Ber. C 59.97, H 5.04, N 3 Acetyle 26.25.
 Gef. ,, 60.10, ,, 4.81, Acetyl 26.80.

1-Phenyl-3-(*d*-erythro-glyceryl)-4-benzolazo-5-methoxy-pyrazol (VI).

Eine Lösung von 20 g Triacetat in 100 ccm Chloroform wurde mit Diazo-methan methyliert⁵⁾. Die braunrote Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen ein dunkelbraunes Harz, das auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Es wurde daher in 135 ccm gewöhl. Äthanol gelöst und mit 135 ccm *n*-NaOH (= 3 Mol.) zur Verseifung $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen krystallisierten 9.8 g bräunlich-gelber Nadeln vom Schmp. $157-158^\circ$, die durch nochmaliges Umlösen aus Alkohol in Gegenwart von 1 Mol NaOH gereinigt wurden. Dieser Prozeß ist sehr verlustreich, weil dabei auch die Methoxylgruppe angegriffen wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol allein oder aus methylalkohol. Ammoniak gelang es nicht, den Schmp. erheblich über 160° zu treiben. Dieselbe Substanz erhält man durch direkte Methylierung von V in Aceton mit Diazo-methan. Sie krystallisiert dann sofort in hellgelben Nadeln vom Schmp. $165-166^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} = +67.2^\circ$ (Pyridin; $c = 1.083$), die in kalten wäßrigen Alkalien unlöslich sind.

0.0997 g Sbst.: 0.2271 g CO_2 , 0.0505 g H_2O . — 0.1428 g Sbst.: 19.25 ccm N (22° , 757 mm). — 0.0513 g Sbst.: 8.45 ccm $n/10$ -Thiosulfat.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ (268.2). Ber. C 61.92, H 5.47, N 15.22, OCH_3 8.42.
 Gef. ,, 62.12, ,, 5.67, ,, 15.54, ,, 8.52.

Die Oxydation von VI mit KMnO_4 : Zu einer Lösung von 1.84 g VI in 100 ccm reinem; siedendem Aceton tropften wir eine Lösung von 2.63 g KMnO_4 (entspr. 5 Atomen O) in 30 ccm heißem Wasser und spülten mit 20 ccm Wasser nach. Infolge der Reaktionswärme blieb die Flüssigkeit auch ohne weitere Heizung während der Zugabe des KMnO_4 in gelindem Sieden. Die Oxydation erfolgte sehr glatt, so daß nach beendigter Zufuhr des Oxydationsmittels nur noch wenige Minuten zur restlosen Entfärbung erhitzt zu werden brauchte. Der MnO_2 -Niederschlag, der gut mit Aceton ausgewaschen worden war, gab beim Auskochen mit Wasser keine merklichen Substanzmengen

⁵⁾ Darstellung des Diazo-methans nach Staudinger u. Kupfer, B. 45, 505 [1912]. Das Diazo-methan wurde so lange direkt in die Substanz-Lösung eingeleitet, bis die hintergeschaltete, auf -15° gekühlte Waschflasche mit absol. Äther sich deutlich gelb gefärbt hatte.

ab. Aus der wäßrigen Aceton-Lösung fielen beim Abdestillieren des Acetons 1.2 g gelber Nadelchen, die noch optisch aktiv, in Alkali unlöslich waren und sehr unscharf schmolzen (zwischen 126° und 137°). Sie enthielten, neben Ausgangsmaterial, andere Oxydationsprodukte, die VI offenbar noch nahe- stehen, aber noch nicht genauer untersucht worden sind. Durch Übersättigen der wäßrigen, schwach alkalisch reagierenden Mutterlauge mit CO₂ bei 0° fielen etwa 0.4 g hellgelber Nadelchen, die sich durch Umlösen aus viel Methanol in zentimeter-langen, dünnen, weichen Nadeln züchten ließen. Es lag die 1-Phenyl-4-benzolazo-5-methoxy-pyrazol-3-carbonsäure (VII) vor. Die Substanz schmolz bei 180–181°, war optisch inaktiv, löste sich in viel kalter verd. NaOH und wurde aus dieser Lösung durch CO₂ wieder unverändert abgeschieden. Kochte man dagegen die alkalische Lösung einige Zeit, so wurde die Methoxylgruppe abgespalten. Beim Sättigen mit CO₂ fiel nichts mehr aus, sondern erst beim Ansäuern mit Essigsäure oder HCl. Die gelben Flocken erwiesen sich nach Umkrystallisieren aus sehr viel Alkohol als die bekannte 1-Phenyl-4-benzolazo-pyrazolon-3-carbon- säure (VIII).

Synthese der 1-Phenyl-4-benzolazo-5-methoxy-pyrazol-3-car- bonsäure (VII): Die 1-Phenyl-4-benzolazo-pyrazolon-3-carbon- säure wurde dargestellt: 1) durch Kupplung von 1-Phenyl-pyrazolon- 3-carbonsäure mit Benzol-diazoniumchlorid in alkalischer Lösung und 2) in Anlehnung an das Verfahren von Ziegler und Locher⁶⁾ und Knorr⁷⁾. Dioxy-maleinsäure wurde in alkohol. Lösung mit der äqui- molekularen Menge Chinon dehydriert. Die rötlichgelbe, auf 0° abgekühlte Lösung der entstandenen Diketo-bernsteinsäure schied nach Zusatz von 2 Molen Phenyl-hydrazin über Nacht dunkelgelbe Nadeln ab, die bei etwa 192° unscharf und unter langsamer Zersetzung schmolzen. Es lag offenbar ein Gemisch der Phenyl-hydrazin-Salze des Osazons der Diketo- bernsteinsäure und von VIII vor.

0.1257 g Sbst.: 0.2921 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.1309 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0594 g H₂O.

C₂₈H₂₀O₄N₈ (542.3). Ber. C 61.96, H 5.58.

C₂₂H₂₀O₃N₆ (416.2). Ber. C 63.43, H 4.84.

Gef. „ 61.94, 62.50, „ 5.08, 5.08.

Auf eine Trennung des Gemisches wurde verzichtet. Das Salzgemisch wurde in verd. NaOH gelöst und etwa 1/2 Stde. auf 100° erwärmt. Beim An- säuern fiel die 1-Phenyl-4-benzolazo-pyrazolon-3-carbonsäure in gelben Flocken aus, die durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol gereinigt wurden. Die Ausbeute betrug etwa 50% d. Th., dürfte sich aber durch Anwendung eines größeren Überschusses von Phenyl-hydrazin noch erheb- lich verbessern lassen.

Zur Darstellung von VII wurde eine Suspension von VIII in viel absol. Äther mit Diazo-methan behandelt, bis VIII unter Rotfärbung des Äthers restlos gelöst war. Beim Eindampfen blieb ein mit gelben Kry- stallen durchsetzter, brauner Sirup zurück, der beim Digerieren mit kaltem Alkohol in Lösung ging. Die Krystalle des Methylesters der 1-Phenyl-

⁶⁾ B. 20, 834 [1887].

⁷⁾ B. 21, 1204 [1888].

4-benzolazo-5-methoxy-pyrazol-3-carbonsäure schmolzen nach Umlösen aus der 20-fachen Menge siedendem Alkohol bei 133–134°.

0.0360 g Subst.: 12.57 ccm n_{10}° -Thiosulfat.

$C_{18}H_{16}O_3N_4$ (336.2). Ber. OCH_3 18.44. Gef. OCH_3 18.04.

Zur partiellen Verseifung dieses Esters ließen wir zu einer Lösung von 1.7 g Ester in 40 ccm kochendem Methanol unter ständigem Umschwenken 20 ccm $n/4$ -NaOH (= 1 Äquiv.) langsam zutropfen. Die Farbe der Lösung vertiefte sich dabei, und beim Abkühlen in Eis schieden sich nur noch 0.1 g Ausgangsmaterial ab. Beim Übersättigen mit CO_2 bei 0° fielen dann 1.4 g hellgelber Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus 100 ccm Alkohol bei 181–182° schmolzen.

0.1135 g Subst.: 0.2629 g CO_2 , 0.0450 g H_2O .

$C_{17}H_{14}O_3N_4$ (322.1). Ber. C 63.33, H 4.38.

Gef. ,, 63.19, ,, 4.44.

Der Methylester der 1-Phenyl-4-benzolazo-pyrazolon-3-carbonsäure entsteht — allerdings in sehr schlechter Ausbeute — durch Erhitzen mit methylalkohol. HCl. Die Säure geht allmählich in Lösung, und schließlich krystallisiert der Ester in rötlichbraunen Nadeln aus. Zur Abtrennung unumgesetzter Säure extrahiert man den Niederschlag mit kaltem Essigester, worin die Säure praktisch unlöslich ist, verdünnt die Lösung mit Benzin bis zur beginnenden Trübung, läßt dann langsam eindunsten und krystallisiert den Ester schließlich nochmals aus Alkohol um. Er schmilzt dann bei 136.5–137.5°.

5.294 mg Subst.: 12.280 mg CO_2 , 2.160 mg H_2O . — 2.875 mg Subst.: 0.438 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{17}H_{14}O_3N_4$ (322.1). Ber. C 63.33, H 4.38, N 17.39.

Gef. ,, 63.26, ,, 4.57, ,, 17.34.

Lacton des 2.3-Diketo-*l*-idonsäure-bis-phenylhydrazons aus Ascorbinsäure.

5.40 g Ascorbinsäure wurden in der äquivalenten Menge NaOH und Wasser zu 100 ccm gelöst und mit 3.32 g Chinon bei 5–10° oxydiert. Nach Zusatz einer Lösung von 6.62 g Phenyl-hydrazin in 30.7 ccm *n*-HCl fielen über Nacht 8 g eines roten, undeutlich krystallinen Niederschlages vom Schmp. 191–197° (unt. Zers.). Durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol konnten daraus 0.55 g roter Nadelchen vom Schmp. 212–214° (unt. Zers.) isoliert werden, die in kalter verd. NaOH unlöslich waren, von siedender Lauge aber unter Gelbfärbung und Umlagerung zum Pyrazol-Derivat gelöst wurden.

0.1499 g Subst.: 0.3357 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 0.1043 g Subst.: 14.2 ccm N (18.5°, 758 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_4$ (354.2). Ber. C 60.98, H 5.12, N 15.85.

Gef. ,, 61.10, ,, 5.00, ,, 15.90.

Die Verbindung ist offenbar auch von Hirst und Mitarbeitern erhalten worden. Sie gaben für die direkt aus Ascorbinsäure hergestellten Osazon-Gemische die Schmp. 187° und 204° an, während sie für das aus dehydrierter Ascorbinsäure bereitete Präparat 216° fanden.

1-Phenyl-3-(*l*-threo-glyceryl)-4-benzolazo-pyrazolon (XI).

0.0944 g des Osazons der Ascorbinsäure wurden in 20 ccm Wasser und 2 ccm *n*-NaOH heiß gelöst. Die von geringen Mengen ungelöst gebliebener Flocken filtrierte Flüssigkeit wurde mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt und polarisiert: $[\alpha]_D^{20} = +1091^0$. Die Substanz fiel beim Ansäuern mit Essigsäure in voluminösen, gelben Flecken aus, schmolz nach UmkrySTALLISIEREN aus Methanol bei $210-211^0$ (unt. Zers.) und gab im Gemisch mit V aus *d*-Glucosaccharonsäure keine Schmelzpunkts-Depression. Eine etwas größere Menge dieses Pyrazolons wurde aus den Substanz-Gemischen bereitet, die bei der Aufarbeitung der alkohol. Mutterlaugen des Osazon-Lactons angefallen waren. Dieses Präparat zeigte den gleichen Schmp. und $[\alpha]_D^{20} = +1155^0$ (*n*/₅-NaOH; *c* = 0.1688). XI ist offenbar identisch mit den gelben Nadeln vom Schmp. 210^0 (unt. Zers.), die Hirst und Mitarbeiter gleichfalls aus dehydrierter Ascorbinsäure gewonnen haben.

Zur Darstellung des Aceton-Derivates löste ich 1 g XI in 30 ccm Aceton und 1 ccm H_2SO_4 . Aus der braunen Lösung hatten sich nach 3 Stdn. 0.3 g dunkelgelber Nadeln vom Schmp. $148-150^0$ abgeschieden, der durch UmkrySTALLISIEREN aus Alkohol auf $170-171^0$ erhöht werden konnte. Das Gemisch dieser Substanz mit X gab eine deutliche Schmp.-Depression ($163-165^0$); die beiden Aceton-Körper waren also nicht identisch.

$[\alpha]_D^{25} = -31.3^0$ (Pyridin; *c* = 0.990).

5.092 mg Sbst.: 11.950 mg CO_2 , 2.560 mg H_2O . — 3.081 mg Sbst.: 0.389 ccm N (27^0 , 750 mm).

$C_{21}H_{22}O_4N_4$ (394.2). Ber. C 63.90, H 5.63, N 14.22.

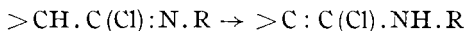
Gef. „ 64.00, „ 5.63, „ 14.13.

345. Julius v. Braun und Walter Rudolph: Amid- und Imidchloride nicht-aromatischer Säuren (IX. Mittel. ¹⁾).

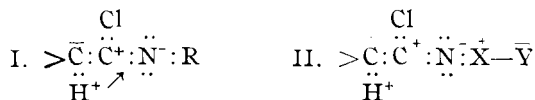
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. September 1934.)

Die aus Säure-amiden $R_{al}.CO.NH.R$ mit PCl_5 entstehenden Imidchloride $R_{al}.C(Cl):N.R$ sind leicht zersetzlich, wenn sich in R_{al} berachbart zu C(Cl) mindestens ein Wasserstoffatom befindet, und die Zersetzung, die sie erleiden, wird, wie früher exakt bewiesen werden konnte, durch die H-Verschiebung:



eingeleitet. Die treibende Kraft dieser Verschiebung dürfte im Lichte der elektronischen Valenz-Auffassung wohl in der Anziehung zu suchen sein, die das negativ geladene N-Atom auf das Proton ausübt (I), und als eine



¹⁾ VIII. Mittel.: B. 67, 269 [1934].